

**Dilatometrische
Säure-Base-Titrationsen
in wässriger Lösung**

INAUGURAL – DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Joachim Wunsch

aus Nürnberg

D 188

1976

Dilatometrische Säure-Base-Titrationen in wässriger Lösung

INAUGURAL — DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Joachim Wunsch

aus Nürnberg

D 188



1. Gutachter : Professor Dr. G. Wiese
2. Gutachter : Professor Dr. J. Fuchs

Tag der mündlichen Prüfung : 26.7.1976

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Verzeichnis der wichtigsten Formelzeichen	1
1. Einleitung und Problemstellung	3
2. Die dilatometrische Meßtechnik	9
2.1. Aufbau, Beschreibung und Funktion der verwendeten Dilatometer	9
2.2. Praktische Durchführung dilatometrischer Titrationsen	13
1) Temperierung	13
2) Prüfung auf Dichtheit	14
3) Die Bestimmung der apparativen Größen	14
4) Herstellung der Ausgangslösungen	16
5) Vorbereitung und Durchführung der Titration	17
6) Die Meßgenauigkeit des Äquivalenzpunk- tes und des Reaktionsvolumens	18
7) Der Einfluß der Ionenstärke auf den Titrationsverlauf	20
3. Dilatometrische Titrationsen	25
3.1. Starke Säuren und Basen	25
1) Die Konzentrationsabhängigkeit der mo- laren Volumenänderung bei der Neutrali- sation von HCl mit NaOH	25
2) Die mehrbasischen Säuren H_2SO_4 , H_3PO_4 und H_5JO_6	36

3.2.	Mittelstarke und schwache Säuren	
	und Basen	47
	1) Essigsäure und Chloressigsäuren	47
	2) Die dilatometrische Bestimmung	
	von Dissoziationskonstanten	57
	3) Dicarbonsäuren	65
	4) Amine und Diamine	73
3.3	Ampholyte	81
	1) Aminosäuren und Peptide	81
	2) Chelatbildner	91
4.	Zusammenfassung	109
5.	Literaturverzeichnis	114

Verzeichnis der wichtigsten Formelzeichen

b_i, b_v	3. Koeffizient des Quadratwurzelgesetzes
c	Molare Konzentration (Mol/l)
d	Dichte (g/cm^3)
D	Dielektrizitätskonstante
e, e^0	Elektrische Elementarladung
ΔF	Freie Reaktionsenergie
ΔG	Freie Reaktionsenthalpie
ΔH	Reaktionsenthalpie
i	Ionenstärke
K	Gleichgewichtskonstante
K_S, K_{Diss}	Dissoziationskonstante
K_W	Ionenprodukt des Wassers
$K_{\text{Hyd.}}$	Hydrolysekonstante
M	Molgewicht
n_i	Anzahl der Mole der Komponente i
p	Druck
pH	Negativer Logarithmus der Wasserstoffionen - aktivität
pK	Negativer Logarithmus der Dissoziationskonstante
s	Meniskusverschiebung in der Meßkapillare (cm)
S	Entropie
ΔS	Reaktionsentropie
T	Absolute Temperatur
U	Umdrehungen des Spindelschlusses am Dilatometer
ΔU	Änderung der Inneren Energie bei einer chemischen Reaktion

V	Volumen (ml)
$\bar{V}_1$	Partielles Molvolumen der Komponente 1 (ml/Mol)
$\bar{V}_1^0$	Molvolumen der Komponente 1 bei unendlicher Verdünnung (ml/Mol)
$\Delta V, \Delta V_R$	Scheinbare molare Volumenänderung einer chemischen Reaktion (ml/Formelumsatz)
ΔV_P	Molare Volumenänderung bei einer Protonierungsreaktion
ΔV_N	Molare Volumenänderung bei einer Neutralisationsreaktion
$\Delta V_{Dim.}$	Molare Volumenänderung bei einem Dimerisierungsvorgang
ΔV^0	Molare Volumenänderung bei unendlicher Verdünnung
$\Delta V_{Hyd.}$	Neutralisationsvolumen einer hydrolysierten Verbindung
ΔV_{HH}	Hydrathüllenvolumen eines Ions (ml/Mol)
ΔV_V	Volumenänderung durch Verdünnung (Verdünnungseffekt) (ml/Mol)
Z_1	Ladungszahl
α	Dissoziationsgrad
β	Hydrolysegrad
$\varnothing$	Scheinbares Molvolumen (ml/Mol)
$\varnothing_1$	Scheinbares Molvolumen der Komponente 1
$\varnothing_1^0$	Molvolumen der Komponente 1 bei unendlicher Verdünnung
S_v	2. Koeffizient des Quadratwurzelgesetzes ('Grenzanstieg') ($\text{cm}^3 \cdot \text{l}^{1/2} \cdot \text{Mol}^{-3/2}$)

I. Einleitung und Problemstellung

Reagiert eine starke Säure mit einer starken Base in wäßriger Lösung, so ist dieser Vorgang vor allem durch drei Erscheinungen charakterisiert:

1. Änderung der H^+ - und OH^- -Konzentration
(unter Bildung von H_2O)
2. Änderung des Wärmehaltes
3. Änderung des Gesamtvolumens

Aufgrund dieser Phänomene ergeben sich für Neutralisationstitrationen drei prinzipielle Möglichkeiten der Indikation:

1. durch Indikatoren, die auf die Änderung der $[H^+]$ bzw. $[OH^-]$ ansprechen ('klassische Indikationsverfahren')
2. durch thermometrische Messungen
3. durch volumetrische (dilatometrische)
Messungen

Bei Titrationen schwacher Säuren (HA) und Basen (B) läßt sich die Verschiebung des Gleichgewichtes



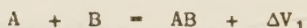
außerdem auch auf optischen Wege verfolgen (spektroskopische Indikation).

Für Säure-Base-Titrationen haben in der Praxis nur die 'klassischen Indikationsverfahren' Bedeutung erlangt, da die übrigen Methoden langwieriger oder zu ungenau waren. Dilatometrische Titrationen hatten insbesondere den Nach-

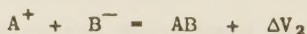
teil, diskontinuierlich zu sein, d.h. jeder Meßpunkt einer Titrationskurve verlangte die Herstellung und Vermessung einer jeweils neuen, separaten Mischung aus x Teilen Säure und y Teilen Base. In den letzten Jahren gelang es jedoch, mit einer neu entwickelten Apparatur (18) (27) (28) (57) (60) die Vielzahl solcher Einzelbestimmungen durch eine kontinuierliche Titration zu ersetzen.

Im Prinzip besteht diese Apparatur aus einem geschlossenen Zylinder, in dem durch Verschieben eines durchbohrten Kolbens zwei Reagenslösungen (z.B. eine Säure und eine Base) kontinuierlich vermischt werden. Die dem jeweiligen Mischungsverhältnis entsprechende, durch Reaktion hervorgerufene Volumenänderung ΔV kann dabei an einer Meßkapillare abgelesen werden.

Eine Volumenänderung ΔV tritt grundsätzlich bei allen chemischen Reaktionen in wäßrigem Medium auf. Ihre Ursache liegt darin, daß z.B. für eine Reaktion

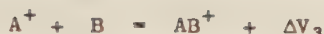


die Hydrathüllenvolumina der Ausgangs- und Endstoffe ungleich sind. Dieser Unterschied macht sich besonders bemerkbar, wenn die Komponenten A und B geladen sind, z.B.:



Das ist darin begründet, daß die Wassermoleküle um geladene Teilchen dichter gepackt sind als im reinen Wasser (" Elektrostriktion ") bzw. auch um ungeladene Teilchen. Selbst bei Reaktionen, bei denen die Ladung erhalten

bleibt



wird eine Volumenänderung zu beobachten sein, da zumindest die Ladungsdichte sich im allgemeinen ändert. Gerade die Ladungsdichte ist nämlich für die Ausbildung der Hydrathülle von entscheidender Bedeutung ¹³⁾.

Ionen mit großer Ladungsdichte vermögen die (Cluster -) Struktur des Wassers abzubauen (hydrophile Hydratation), während Ionen mit geringer Ladungsdichte die Wasserstruktur wenig stören, ja sogar begünstigen können (hydrophobe Hydratation, Clathrat-Effekt).

Bei diesen Überlegungen wird man zwangsläufig an eine Parallelität zwischen Hydratationsvermögen und Löslichkeit erinnert. Die Feststellung, daß Ionen stets so reagieren, daß möglichst unlösliche, schwerlösliche oder schwach dissoziierte Stoffe entstehen, läßt sich ohne weiteres mit Hydratationsänderungen bzw. Volumenänderungen in Einklang bringen. Auch aus den thermodynamischen Reaktionsbedingungen $\Delta S > 0$ bzw. $\Delta G < 0$, ergibt sich das Postulat, daß ein Reaktionsprodukt die Struktur des Wassers weniger stören wird als die Reaktanden.

Die Volumenänderung, die ein Lösungsmittel beim Auflösen von einem Mol eines Stoffes erfährt, bezeichnete Marignac ³⁰⁾ als " scheinbares Molvolumen "

$$v' = \frac{V_L - V_0}{n} ,$$

wobei V_L das Volumen der Lösung, V_0 das ursprüngliche Volumen

des Lösungsmittels und n die Anzahl Mole des gelösten Stoffes darstellen.

Für die Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens starker Elektrolyte leiteten Redlich und Rosenfeld ⁴⁰⁾ aus der Debye-Hückel-Theorie folgende Beziehungen ab:

$$\phi = \phi_0 + S_v \sqrt{c} \quad (1)$$

bzw.
$$\phi = \phi_0 + S_v \sqrt{c} + bc \quad (2)$$

Gleichung (1) soll dabei vor allem für hochverdünnte Lösungen gelten – strenggenommen jedoch nur für die Konzentration $c = 0$. Die erweiterte Gleichung (2) wurde in ihrem Gültigkeitsbereich für eine ganze Reihe von Elektrolyten bis einmolar und sogar darüber bestätigt ^{31) 63)}. Während der Koeffizient b eine empirische Größe ist, stellt S_v eine theoretisch begründbare "Grenzsteigung" dar und wird durch folgenden Ausdruck beschrieben:

$$S_v = k \cdot w^{3/2} \quad (3)$$

Dabei gilt für die beiden Größen k und w

$$k = N^2 e^3 \cdot \left(\frac{8 \pi}{1000 \cdot D^3 \cdot RT} \right)^{1/2} \left(\frac{d \ln D}{dp} - \frac{8}{3} \right)$$

und
$$w = 0,5 \sum v_i z_i^2,$$

wobei v_i die Zahl der Ionenart i mit der Ladung z_i in einem Elektrolytmolekül bedeutet. Für einen bestimmten Elektrolyttyp ($w = \text{konst.}$) ist die Grenzsteigung also nur von der Temperatur und den physikalischen Größen des

Lösungsmittels (D , $d \ln D / dp$ und β) abhängig. Nach Redlich und Meyer ³⁹⁾ erhält man z.B. für verschiedene Elektrolyttypen bei 20° C folgende Grenzwerte:

Elektrolyttyp	$S_V \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{Mol}^{1,5105}} \right]$
1 : 1	1,782
2 : 1	9,258
2 : 2	14,254
3 : 1	26,186
4 : 1	56,343

Aus der Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens ergibt sich zwangsläufig, daß auch die molare Volumenänderung bei chemischen Reaktionen konzentrationsabhängig sein muß. Bei einer Neutralisation mit äquimolarem Säure - Base - Umsatz setzt sich z.B. das Reaktionsvolumen ΔV aus den scheinbaren Molvolumina der einzelnen Komponenten zusammen:



$$\Delta V_{(c)} = \phi_{\text{H}_2\text{O}} + \phi_{\text{(c/2)}}^{\text{B}^+\text{A}^-} - \phi_{(c)}^{\text{H}^+\text{A}^-} - \phi_{(c)}^{\text{B}^+\text{OH}^-}$$

Für die Konzentrationsabhängigkeit von ΔV ergibt sich mit Gleichung (2) :

$$\begin{aligned} \Delta V_{(c)} = & \phi_{\text{O}}^{\text{B}^+\text{A}^-} + \phi_{\text{H}_2\text{O}} - \phi_{\text{O}}^{\text{H}^+\text{A}^-} - \phi_{\text{O}}^{\text{B}^+\text{OH}^-} + 1,782\sqrt{c} - 3,564\sqrt{c} \\ & + b_{\text{(c/2)}}^{\text{B}^+\text{A}^-} - b_{(c)}^{\text{H}^+\text{A}^-} - b_{(c)}^{\text{B}^+\text{OH}^-} \end{aligned}$$

Die Bestimmung des Reaktionsvolumens durch Linearkombination der einzelnen scheinbaren Molvolumina läßt sich jedoch nur für die Reaktionen starker Säuren mit starken Basen durchführen. Da das Lösungsmittel selbst als Reaktionsprodukt auftritt, findet hierbei kein Übergang vom binären zum ternären System statt. Letzteres tritt aber bei allen anderen 'Brönsted'schen' Säure - Basen - Reaktionen auf. Da eine Additivität der scheinbaren bzw. partiellen Molvolumina im ternären System nicht gegeben ist ³¹⁾, lassen sich solche Reaktionsvolumina nur durch direkte Messungen - wie sie dilatometrische Titrations ermöglichen - bestimmen.

In der vorliegenden Arbeit werden dilatometrische Protomierungs - und Deprotonierungstitrationen von unterschiedlich starken Säuren und Basen sowie von Ampholyten quantitativ ausgewertet. Ziel der Untersuchung ist die Beantwortung der Frage, in welchem Ausmaß das Reaktionsvolumen von den Änderungen

- der Konzentration
- der Struktur, sowie
- der Azidität und Basizität

der Reaktionspartner abhängig ist.

2. Die dilatometrische Meßtechnik

2.1) Aufbau, Beschreibung und Funktion der verwendeten Dilatometer

Zur Messung der Volumenänderung bei chemischen Reaktionen wurden zwei verschiedene Dilatometer benutzt, deren schematischer Aufbau Abb.1 und Abb.2 zeigen.

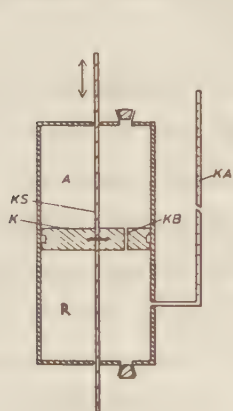


Abb. 1

Zweikammerdilatometer

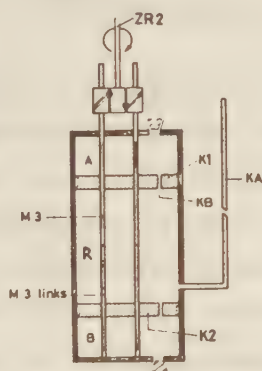


Abb. 2

Dreikammerdilatometer

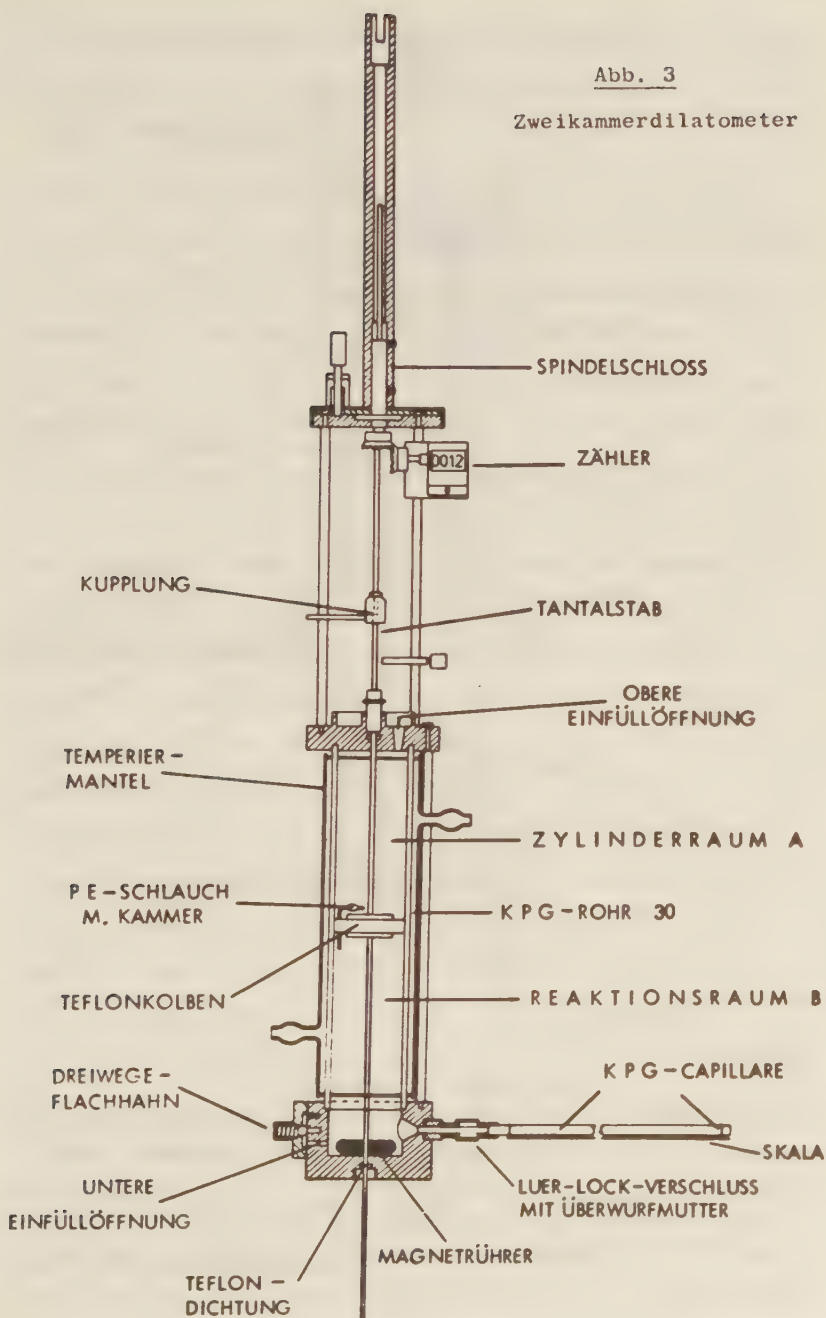
Das 'Zweikammerdilatometer' (Abb.1) besteht aus einem an beiden Enden verschließbaren KPG - Rohr, in dem sich - durch einen feindurchbohrten Kolben K getrennt - die bei - den zu vermischenden Lösungen befinden. Verschiebt man nun mittels einer Spindel S den Kolben in der Weise, daß sich der Zylinderraum A um ein bestimmtes Volumen ver - kleinert, so tritt der verdrängte Flüssigkeitsanteil in

den Reaktionsraum R über. Da sich hierbei das Gesamtvo -
lumen der Räume A und R nicht ändert, läßt sich eine re -
aktionsbedingte Volumenänderung direkt an einer mit dem
Reaktionsraum R verbundenen Kapillare als Meniskusver -
schiebung ablesen. Auf diese Weise erhält man durch eine
schrittweise Vermischung zweier Lösungen ('dilatometrische
Titration') die Volumenänderung in Abhängigkeit von der
zugegebenen bzw. umgesetzten Stoffmenge.

Im Gegensatz zu dem eben beschriebenen Dilatometer be -
finden sich im 'Dreikammerdilatometer' (Abb.2) z w e i
durchbohrte Kolben, die durch zwei Gewindestangen syn -
chron, aber in entgegengesetzter Richtung verschoben wer -
den können. Dazu notwendig ist, daß die Gewindestangen in
den beiden Kammerbereichen entgegengesetztes Gewinde ha -
ben. Dreht man daher am Zahnrad ZR2, so verkleinern sich
beide Zugaberäume (A und B) um einen bestimmten Betrag,
während der Reaktionsraum R sich entsprechend vergrößert.
Auch hier bleibt das Gesamtvolumen - sofern sich keine
Reaktionen abspielen - konstant. Mit dieser Apparatur
läßt sich somit die Vermischung dreier Flüssigkeiten oder
Lösungen dilatometrisch verfolgen. Die Einzelheiten des
Aufbaus beider Dilatometer sind in Abb.3 und Abb.4 wie -
dergegeben. Vor allem das für diese Arbeit entwickelte
Dreikammerdilatometer hat aufgrund seiner besonderen kon -
struktiven Merkmale (Volumen - und Temperaturkonstanz)
erheblich zur Lösung zahlreicher Probleme beigetragen.

Abb. 3

Zweikammerdilatometer



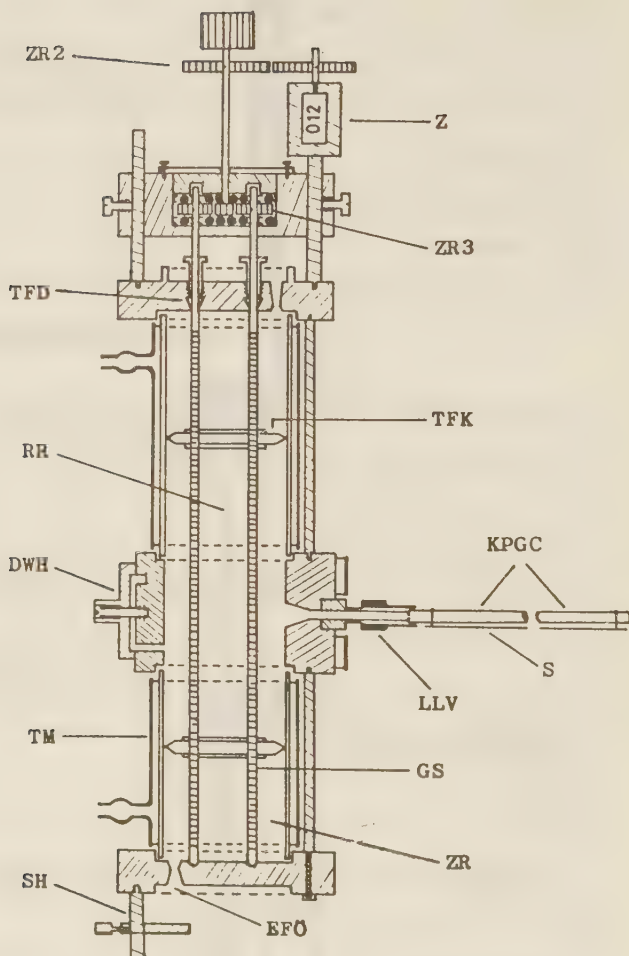


Abb. 4

Dreikammerdilatometer

ZR3 - Zahnräder mit Kugellager, Z - Zähler, TFD - Teflon-
dichtung, RR - Reaktionsraum, TFK - Teflonkolben, DWH -
Dreiwegehahn, KPGC - KPG-Capillare, S - Skala, LLV = Luer-
Lock-Verschluß, GS - Gewindestange (Tantal), ZR - Zugabe-
raum, SH - Stopfenhalter, EFÖ - Einfüllöffnung, TM = Tem-
periermantel

2.2) Praktische Durchführung dilatometrischer Titrationsen

2.2,1) Temperierung

Eine der wichtigsten Voraussetzungen zur genauen Erfassung von Reaktionsvolumina stellt die Temperaturkonstanz im Dilatometer dar. Temperaturschwankungen des Temperiersystems sollten nur in einem solchen Ausmaße auftreten, daß sich eine Meniskusverschiebung in der Meßkapillare nicht beobachten läßt. Die erforderliche Regelgenauigkeit des Temperiersystems richtet sich also nach dem Durchmesser der verwendeten Kapillare, dem Dilatometervolumen und der Genauigkeit der Meßwertaufnahme. Bei einem Dilatometervolumen von 100 ml, einem Kapillardurchmesser von 0,5 mm und einem Ablesefehler von $\pm 0,1$ mm, erhält man über die Temperaturabhängigkeit der Dichte des Wassers ²³⁾ eine erforderliche Temperaturkonstanz von $\pm 1 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}$. Zwei hintereinandergeschaltete Colora - Thermostaten (Temperaturdifferenz $\sim 5 \text{ }^{\circ}\text{C}$) ermöglichen normalerweise eine Regelgenauigkeit von $\pm 1 \cdot 10^{-2} \text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Temperaturregelung läßt sich jedoch durch Herabsetzen der Heiz- und Kühlamplituden entscheidend verbessern. Das gelingt in der Praxis am besten dadurch, daß man die Temperaturdifferenz zwischen den Thermostaten auf $0,8 - 0,9 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und die ursprüngliche Heizspannung von 220 auf 30 - 40 Volt senkt. Auf diese Weise erhält man eine Temperaturkonstanz, die besser als $\pm 3 \cdot 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}$ ist. Genauere Untersuchungen ergaben, daß das aber nur dann gewährleistet ist, wenn gleichzeitig die Zimmertemperatur auf $20,0 \pm 0,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ geregelt wird.

2.2,2) Prüfung auf Dichtheit

Unbedingte Voraussetzung für jede dilatometrische Titration ist die Dichtheit des Dilatometers. Gerade das ist aber ein großes Problem, da zahlreiche Dichtungen an der Apparatur notwendig sind. Vor allem beim Zweikammerdilatometer ist die Dichtung an der Kolbenstange kritisch, weil ihre Verschiebung während der Titration die Lippendichtung besonders beansprucht.

Um festzustellen, ob ein Dilatometer dicht ist, füllt man die Apparatur vollständig mit frisch entgastem Wasser, temperiert und führt eine sogenannte Wasser - Wasser - titration durch. Eine Verschiebung des Meniskus in der Kapillare darf dabei praktisch nicht auftreten.

2.2,3) Die Bestimmung der apparativen Größen

Zur quantitativen Auswertung dilatometrischer Titrationskurven ist die genaue Kenntnis bestimmter apparativer Größen erforderlich. Diese sind

- das Volumen des Reaktionsraumes bei der Umdrehung Null (V_0),
- die Zugabemenge pro Umdrehung und
- der Radius der Meßkapillaren.

Da bei manchen Titrationsen auch eine Volumenkontraktion auftritt, wobei ein Flüssigkeitsfilm an der Innenwand der Kapillare haften bleibt, benötigt man zusätzlich noch den Radius der 'nassen' Kapillare.

Gemessen wird das Nullvolumen des Dilatometers mittels einer Kolbenbürette, indem man den Reaktionsraum bis zum

Kapillaranschluß füllt. Auf gleiche Weise bestimmt man das Volumen bei einer möglichst hohen Umdrehungszahl (z.B. bei 180 Umdrehungen), so daß aus der Differenz $V_{180} - V_0$ sich die Zugabemenge pro Umdrehung berechnen läßt. Die Eichung der 1,22 m langen KPG - Kapillaren erfolgt mit einer Mikrobürette. Da sich dabei herausstellte, daß die Linearität dieser Präzissions - Kapillaren besser ist als die der 0,5 ml - Mikrobürette (Hersteller Metrohm), genügt es, das Füllvolumen der Kapillaren über die Länge von ca. 1 m zu bestimmen und ihren mittleren Radius zu berechnen. Mit Hilfe der Mikrobürette läßt sich auch die gefüllte Kapillare wieder entleeren. Das sollte aber möglichst langsam erfolgen, um der Meniskusverschiebung während einer Titration zu entsprechen. Dadurch läßt sich dann auch der Radius der 'nassen' Kapillare bestimmen.

Für Kapillaren vom Durchmesser 0,2 und 0,3 mm erwies sich die Bestimmung des Radius mit Quecksilber als ein genaueres Verfahren. Hierbei wird die Kapillare mit Quecksilber gefüllt und die Länge des Hg - Fadens gemessen. Aus dessen Gewicht und der Dichte ($d_{\text{Hg}}^{20^\circ} = 13,546 \text{ g/cm}^3$)⁶⁸⁾ erhält man dann das Volumen bzw. den Radius der Kapillaren.

Die apparativen Größen der verwendeten Dilatometer und Kapillaren sind in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt. Sie stellen jeweils Mittelwerte von mindestens sechs Einzelbestimmungen dar.

Tabelle 1

	2-Kammerdilatometer	3-Kammerdilatometer
V_0 [ml]	$40,565 \pm 3 \cdot 10^{-3}$	$23,280 \pm 4 \cdot 10^{-3}$
Zugabe [ml/Umdrehung]	$0,3533 \pm 5 \cdot 10^{-5}$	$0,4157 \pm 5 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 2

Kapillare	Kap.-Vol. (tr.) [ml/cm]	Radius (tr.) [mm]	Kap.-Vol. (naß) [ml/cm]	Radius (naß) [mm]
II	0,0003016	0,09799	0,0002988	0,09752
III	0,0007421	0,15370	0,0007392	0,15339
V	0,001940	0,2485	0,0019285	0,24776
VIII	0,003957	0,3549	0,0039410	0,3542
IX	0,006432	0,4525	0,006410	0,4517

2.2,4) Herstellung der Ausgangslösungen

Sämtliche Lösungen wurden kurz vor der Titration mit bi – destilliertem, frisch im Vakuum entgastem Wasser hergestellt und im Thermostaten auf 20° C vortemperierte. Auf diese Weise verkürzt sich wesentlich die Temperierzeit im Dilatometer. Luftfreie Lösungen haben insbesondere den Vorteil, die beim Füllen des Dilatometers eventuell auf –

tretenden Luftbläschen aufzunehmen. Auch der Einfluß des Kapillardrucks *, der bei luftgesättigten Lösungen leicht eine Gasbildung verursachen kann, wird dadurch ausgeschaltet.

2.2,5) Vorbereitung und Durchführung der Titration

Das Füllen der Apparatur erfolgt am besten in der Weise, daß man zuerst in den Zugaberaum mit einer 20 ml Spritze die Lösung A gibt, und zwar bei einer Spindelstellung, die 2 - 3 Umdrehungen unterhalb der Nullstellung liegt. Nach einer Temperierzeit von ca. 20 Min. (bei nicht vor-temperierten Lösungen ca. 40 Min.) bringt man den Kolben auf die Umdrehungsstellung 0.0 und füllt über den Dreiwegehahn den Reaktionsraum nach mehrmaligem Spülen mit der Lösung B bis der Meniskus in der Kapillare erscheint. Unter Rührung wird nun so lange gewartet, bis der Kapillarstand innerhalb einer Zeitspanne von 10 Min. sich nicht mehr ändert. Die eigentliche Titration kann nun beginnen. Die Zugabe erfolgt zweckmäßig in gleichen Schritten von z.B. 2 Umdrehungen, wobei nach jeder Zugabe die Meniskuskonstanz abzuwarten ist. Diese ist, je nach Reaktionswärme, im allgemeinen nach 2 - 10 Min. erreicht.

* Mit der Oberflächenspannung des Wassers $\sigma = 72,8 \text{ dyn/cm}$ ergibt sich z.B. für eine Kapillare vom Durchmesser 0,2 mm ein Kapillardruck von

$$p = \frac{2 \sigma}{r} = \frac{2 \cdot 0,75 \cdot 72,8 \cdot 10^{-2}}{0,01} = 10,92 \text{ [Torr]}$$

Vermischt man eine Lösung mit Wasser ('Verdünnungstitration'), so ist es günstiger, die Titrationsschritte so zu wählen, daß die Meniskusverschiebungen jeweils ähnlich groß ausfallen (z.B. 2 cm). Da beim Verdünnen die Konzentrationsunterschiede immer geringer werden – und damit auch die Meniskusausschläge – sollte man also die Zugabemenge im Laufe der Titration kontinuierlich steigern. Auf diese Weise wird die Titrationsdauer wesentlich verkürzt, zumal die Verdünnungsenthalpie insgesamt schneller abgeführt wird (Newton'sches Abkühlungsgesetz).

2.2,6) Die Meßgenauigkeit des Äquivalenzpunktes und des Reaktionsvolumens

Da die Bestimmung des jeweiligen Meniskusstandes visuell erfolgt, ist seine Bestimmung mit einem Fehler von $\pm 0,1$ mm behaftet. Um also die Volumenänderung bei einer dilatometrischen Titration möglichst genau zu erfassen, ist es zweckmäßig, eine Messung so vorzunehmen, daß sich der Meniskus in der Kapillaren während der Titration möglichst über die ganze Länge der Kapillaren (maximal 1,22 m) verschiebt. Deshalb wählt man je nach der zu erwartenden Volumenänderung Kapillaren mit unterschiedlichem Durchmesser (0,2 – 2,0 mm). Auf diese Weise kann der mittlere Fehler der Äquivalenzpunktbestimmung bei z.B. der Neutralisation starker Säuren mit Basen unter 0,1 % gehalten werden ⁵⁹⁾. Der Äquivalenzpunkt läßt sich hierbei graphisch als Schnittpunkt der Reaktions- mit der Überschußgeraden gewinnen (Abb.5a).

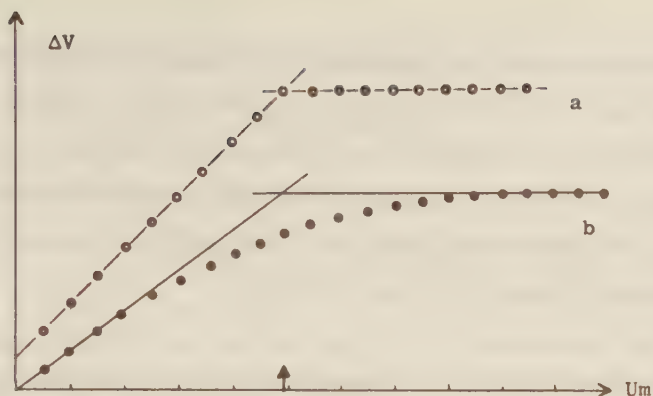


Abb. 5 Graphische Bestimmung des Äquivalenzpunktes einer Reaktion a) mit hoher Bildungskonstante ($pK=14$), b) mit mittlerer Bildungskonst. ($pK=3-4$)

Der äußerst scharf ausgeprägte Äquivalenzpunkt ist auf die hohe Bildungskonstante des bei dieser Neutralisation entstehenden Wassers ($pK = 14$) zurückzuführen.

Bei Reaktionen mit mittlerer Bildungskonstante ($pK = 3 - 4$) verläuft die Titrationskurve in der Nähe des Äquivalenzpunktes gekrümmt. Jedoch läßt sich auch hier durch Verlängerung der geraden Kurvenanteile der Äquivalenzpunkt als Schnittpunkt gewinnen (Abb.5b). Die Genauigkeit hängt dabei vornehmlich davon ab, wie viele Meßpunkte der Titrationskurve die beiden Geraden festlegen. Voraussetzung dazu ist grundsätzlich, daß bei einem während der Titration erreichbaren Überschuß eines der Reaktanden der Bildungsgrad der betreffenden Reaktion gleich 1 wird.

Im Gegensatz zur Äquivalenzpunktsbestimmung muß bei der Ermittlung des Reaktionsvolumens die Volumenänderung quantitativ erfaßt werden. Störeinflüsse (z.B. Temperaturgang, Auflösung von Luftblasen) während der Titration

wirken sich aber vor allem auf die Volumenänderung und weniger auf die Lage des Äquivalenzpunktes aus. Unter Ausschaltung aller vermeidbarer Fehlermöglichkeiten läßt sich jedoch auch das Reaktionsvolumen mit einer Genauigkeit von 0,1 % bestimmen, wenn man wiederum eine Meniskusverschiebung von ca. 1 mm zugrundelegt.

2.2,7) Der Einfluß der Ionenstärke auf den Verlauf der Titrationskurve

Die Ionenstärke eines starken Elektrolyten ist definiert als

$$i = 0,5 \sum c_i z_i^2$$

wobei c_i die Konzentration der Ionenart i (in Mol/l) und z_i ihre Ladung bedeutet. Die Änderung der Gesamtionenstärke während einer Titration kann also grundsätzlich sowohl auf Ladungs- als auch auf Konzentrationsänderungen beruhen. In den meisten Fällen läuft aber beides gleichzeitig ab. Daher wird sich auch eine beobachtete Volumenänderung aus dem eigentlichen Reaktionsvolumen verursacht durch Ladungsänderung, Ladungskompensation und Ladungsübertragung - und dem Verdünnungsvolumen der nicht reagierenden Komponenten zusammensetzen. Betrachtet man z.B. die Neutralisation einer 1 m HCl mit einer 1 m NaOH, dann gilt



Unter der Annahme der vollständigen Dissoziation der beteiligten Elektrolyte setzt sich die Volumenänderung

während der Titration sowohl aus dem Reaktionsvolumen ΔV_R :



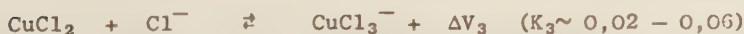
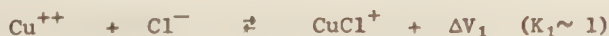
als auch dem Verdünnungseffekt (ΔV_V)



zusammen. Ist ΔV die während der Titration meßbare Volumenänderung, dann gilt für das Reaktionsvolumen

$$\Delta V_R = \Delta V - \Delta V_V$$

Da der Verdünnungseffekt ΔV_V während einer Reaktion – also in einem sich ständig ändernden Mischphasensystem – auftritt, läßt er sich durch eine einfache Verdünnungstitration – also bei Abwesenheit anderer Ionen – nur näherungsweise bestimmen. Jede Titration sollte daher so vorgenommen werden, daß der Verdünnungseffekt so gering wie möglich gehalten wird. Dies ist besonders wichtig, wenn mehrwertige Ionen an einer Reaktion beteiligt sind, da hierbei der Verdünnungseffekt wesentlich größer ist und entscheidend den Verlauf der Titrationskurven beeinflusst. Als ein anschauliches Beispiel sei hier die Komplexbildung zwischen zweiwertigen Kupferionen und Chloridionen angeführt :



Aufgrund der von Bjerrum ⁶⁾ näherungsweise bestimmten Bildungskonstanten dürften bei einer dilatometrischen Titration im wesentlichen nur die Volumenänderungen der ersten beiden Stufen eine Rolle spielen (Ladungskompensation), während die beiden letzten Stufen praktisch keinen Volumenbeitrag liefern dürften (Ladungsübertragung, kleine Bildungskonstanten). Die Reaktion sollte also unter starker Volumenzunahme verlaufen. Titriert man jedoch eine 0,5 m CuSO_4 - Lösung mit einer 6 m LiCl - Lösung, so beobachtet man zu Beginn der Titration eine erhebliche Volumenabnahme (Abb.6, Kurve 1)

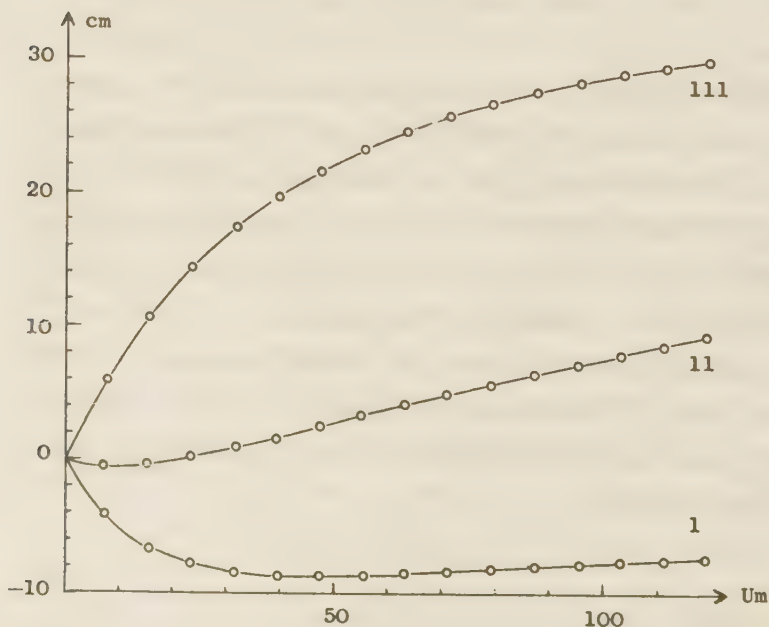


Abb.6 Dilatometrische Titrationen mit 6 m LiCl bei unterschiedlicher Ionenstärke der Vorlagelösung : 1) $i = 2$ (0,5 m CuSO_4), 11) $i = 4$ (1 m CuSO_4), 111) $i = 6$ (2 m $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)

Die Ursache dieses unerwarteten Titrationsverlaufes liegt darin, daß eine Lösung der Ionenstärke 2 (0,5 m CuSO_4) mit einer Lösung der Ionenstärke 6 (6 m LiCl) vermischt wird. Insbesondere die Verdünnung der nicht an der Reaktion beteiligten Li^+ - Ionen bewirkt eine so erhebliche Volumenabnahme, daß das ansich positive Reaktionsvolumen der Komplexbildung völlig überdeckt wird. Auch bei Verkleinerung des Ionenstärkeverhältnisses der Ausgangslösungen von 6 : 2 auf 6 : 4 macht sich dieser störende Verdünnungseffekt noch bemerkbar (Kurve II). Erst bei einem Ionenstärke - verhältnis von 6 : 6 erhält man einen Titrationsverlauf, der eindeutig das Komplexbildungsvolumen wiedergibt (Kurve III). Selbstverständlich tritt auch hierbei noch ein geringer Verdünnungseffekt auf; dieser ist aber bei einer Titration unvermeidbar und ausschließlich reaktionsbedingt. Somit ist es durchaus gerechtfertigt, diesen 'reaktionsbedingten Verdünnungseffekt' (ΔV_{VR}) mit in das Reaktionsvolumen einzubeziehen. Für das direkt meßbare, scheinbare Reaktionsvolumen ΔV_{R} soll also grundsätzlich gelten :

$$\Delta V_{\text{R}} = \Delta V_{\text{RKJ}} + \Delta V_{\text{VR}}$$

ΔV_{RKJ} bedeutet dabei dasjenige Reaktionsvolumen, das man erhalten würde, wenn während der Titration die Ionenstärke konstant bliebe. Da das praktisch nicht möglich ist, läßt sich ΔV_{RKJ} experimentell nicht bestimmen.

Mit diesen Betrachtungen in engem Zusammenhang steht die von Young⁶⁶⁾ aufgestellte Mischungsregel. Sie besagt,

daß beim Mischen nicht reagierender Elektrolyt - Lösungen gleicher Ionenstärke kein Mischungsvolumen auftritt.

Untersuchungen zahlreicher Beispiele ⁵²⁾ zeigten tatsächlich, daß Abweichungen von dieser Regel nur in sehr geringem Maße auftreten und oft innerhalb der Nachweisgrenze liegen (Tab.3).

Salz 1	Salz 2	Mischungsvolumen [ml / Äquival.]
LiCl	NaCl	0,024
LiCl	Na ₂ SO ₄	0,010
Li ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	0,026
NaClO ₄	HClO ₄	0,017
HCl	HClO ₄	0,019

Tabelle 3 : Die Volumenänderung beim Mischen von Lösungen der Ionenstärke 1

3. Dilatometrische Titrationsen

3.1) Starke Säuren und Basen

3.1,1) Die Konzentrationsabhängigkeit der molaren Volumenänderung bei der Neutralisation von NaOH mit HCl bei 20 °C.

Beim Vergleich der spezifischen Gewichte von NaOH, HCl und NaCl stellte im Jahre 1859 G.Th.Gerlach ¹⁹⁾ fest, daß die Neutralisationsreaktion mit einer Volumenzunahme verbunden sein muß. Ch.Tissier ⁴⁹⁾ schrieb diese Volumenzunahme der Bildung des Wassers zu, jedoch gestatteten seine Untersuchungen noch keine quantitativen Aussagen. Mit Hilfe von pyknometrischen Messungen gelang es schließlich Tammann⁴⁸⁾, die molare Volumenänderung bei der Neutralisation äquimolarer HCl und NaOH zu berechnen. Dabei bestimmte er die spezifischen Gewichte (s) von n – normalen Lösungen der Säure und Base und n/2 normale Lösungen des Salzes. Die molare Volumenänderung ergibt sich dann aus der Formel

$$\Delta V = \frac{\frac{2000}{s_{\text{NaCl}}} - \frac{1000}{s_{\text{HCl}}} - \frac{1000}{s_{\text{NaOH}}}}{n}$$

Tammann variierte die Konzentration von 0,1 bis 0,005 Mol/l und stellte fest, daß mit zunehmender Verdünnung die molare Volumenänderung wächst und sich einem Wert von ~ 23,5 ml/Mol nähert.

Nach dem gleichen Verfahren wurden von I. Freud ¹⁶⁾ und Saslawsky ⁴¹⁾ die Volumenänderung bei der Neutralisation von konzentrierteren Säuren und Laugen bestimmt. Die Ergebnisse können jedoch nicht als exakt betrachtet werden, da besonders bei konzentrierten Lösungen aus einer n - normalen Säure mit einer n - normalen Base nicht genau eine n/2 normale Salzlösung entsteht. Die Mischung gleicher Volumina einer 2 n HCl mit einer 2 n NaOH ergibt z.B. nur eine 0,9822 n NaCl - Lösung. Diese Konzentrationsverminderung durfte gerade bei pyknometrischen Messungen auf keinen Fall vernachlässigt werden, da sie Werte liefern, die von den tatsächlichen Reaktionsvolumina bei der Neutralisation erheblich abweichen.

Nachdem Redlich und Rosenfeld ⁴⁰⁾ aus der Debye - Hückelschen Theorie eine Gesetzmäßigkeit für die Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens (ϕ) für Elektrolyte aufgestellt hatten, lag es nahe, auch die Volumenänderung bei einer Neutralisationsreaktion durch ein entsprechendes $\sqrt{c}$ - Gesetz zu beschreiben. Bodansky und Kauzmann ⁷⁾ schlugen deshalb vor, für die Neutralisationsreaktion



die Konzentrationsabhängigkeit der molaren Volumenänderung ΔV durch eine 'Linearkombination' der Quadratwurzelgesetze der einzelnen Komponenten zu ermitteln :

$$\begin{aligned}
 \phi_{\text{HCl}}^{(\text{c})} &= 17,830 + 1,86 \sqrt{c} - 1,15 c \\
 \phi_{\text{NaOH}}^{(\text{c})} &= - 4,60 + 1,86 \sqrt{c} + 0,78 c \\
 \phi_{\text{NaCl}}^{(\text{c}/2)} &= 16,435 + 2,01 \sqrt{c/2} + 0,052 c/2 \\
 \phi_{\text{H}_2\text{O}} &= 18,07 \quad [\text{ml} / \text{Mol}]
 \end{aligned}$$

$$\Delta V = - \phi_{\text{c}}^{\text{HCl}} - \phi_{\text{c}}^{\text{NaOH}} - \phi_{\text{c}/2}^{\text{NaCl}} - \phi_{\text{H}_2\text{O}} \quad (4)$$

$$\Delta V = 21,28 - 2,30 \sqrt{c} + 0,40 \cdot c \quad (\text{bei } 25^\circ \text{C})$$

Bei diesem Verfahren (indirekte Meßmethode) ist also die Kenntnis der Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens aller drei Komponenten erforderlich.

Es liefert als wesentliche Aussage die Volumenänderung einer Neutralisationsreaktion bei $c = 0$, d.h. das sogenannte Ionisationsvolumen des Wassers ($= \Delta V_0$). Die für die Berechnung von ΔV_0 notwendigen konzentrationsunabhängigen Anteile des scheinbaren Molvolumens aller Komponenten können nur durch Extrapolation ($c \rightarrow 0$) der entsprechenden Funktionen ermittelt werden. Damit hängt die Bestimmung von ΔV_0 entscheidend von der Güte der Extrapolation ab. Daraus erklärt sich auch, warum in der Literatur sehr unterschiedliche Werte angegeben sind (Tab.4).

Die Gültigkeit der Gleichung (4) zur Beschreibung der Volumenänderung bei Neutralisationsreaktionen ist nur auf sehr verdünnte Lösungen beschränkt.

Für mittlere und höhere Konzentrationen kann sie das tat -

sächliche Reaktionsvolumen der Neutralisation nicht wie -
dergeben.

	ϕ_{NaOH} O	ϕ_{HCl} O	ϕ_{NaCl} O	ΔV_{O} [ml/Mol]
Bodansky u. Kauzmann ⁷⁾	- 4,60	17,83 ³⁹⁾	16,435 ⁵¹⁾	21,28
Dunn, Hepler u. Stokes ¹⁴⁾	- 5,25	17,82	16,61	22,11
Owen u. Brinkley ³⁵⁾	- 6,8	18,1	16,6	23,4
Millero, Hoff u. Kahn ³²⁾	- 5,20	17,82	16,62	22,07

Tabelle 4

Neben der Voraussetzung, daß bei der Neutralisation eine $c/2$ konzentrierte Salzlösung entsteht, kommt hinzu, daß das Molvolumen des gebildeten Wassers als eine konstante Größe angenommen wird. Eine Elektrostriktion des Wassers durch die Salzionen muß aber auf jeden Fall angenommen werden. Daraus folgt, daß sämtliche Reaktionsvolumina, die durch Linearkombination für $c > 0$ berechnet werden, etwas größer sind als diejenigen, die sich tatsächlich experimentell ergeben würden, da

$$\phi_{\text{NaCl}}(c/2) > \phi_{\text{NaCl}}(c < c/2) \quad \text{bzw.}$$

$$\phi_{\text{H}_2\text{O}} > \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{ist,}$$

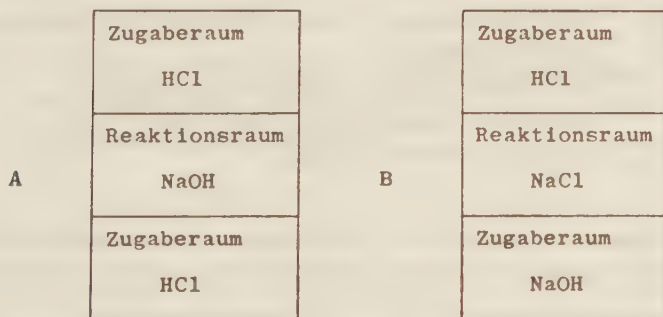
wobei $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$ das partielle Molvolumen des gebildeten Wassers darstellt.

Die exakte Erfassung von Reaktionsvolumina ist also praktisch nur über 'direkte Messungen' möglich. Wegen fehlender

apparativer Vorraussetzungen sind solche direkten Messungen bisher nur wenig durchgeführt worden. Für die Neutralisationsreaktion Salzsäure mit Natronlauge im äquimolaren Verhältnis beobachteten Weber und Nachmannsohn ⁵⁴⁾ eine molare Dilatation von 21,9 ml/Mol für $c = 0,033 \text{ Mol/l}$ und 22,6 ml/Mol für $c = 0,02 \text{ Mol/l}$.

Die Messung von Reaktionsvolumina

Um das Reaktionsvolumen bei der Neutralisation 'direkt' zu messen, wurde das 3 - Kammer - Dilatometer benutzt, wobei man entweder in zwei Kammern den gleichen Reaktionspartner füllt ($\rightarrow$ Methode A) oder in den Reaktionsraum eine äquimolare Mischung der Reaktionspartner gibt ($\rightarrow$ Methode B).



Bei der Methode A erhält man einen 'normalen' Verlauf der dilatometrischen Titrationskurve mit einer ausgeprägten Diskontinuität als Äquivalenzpunkt. Verfahren B hingegen liefert einen dilatationskonstanten Titrationsverlauf, da sich in jedem Titrationspunkt äquivalente

Mengen in Gegenwart konstanter Salzionenkonzentration um –
setzen (Abb.7).

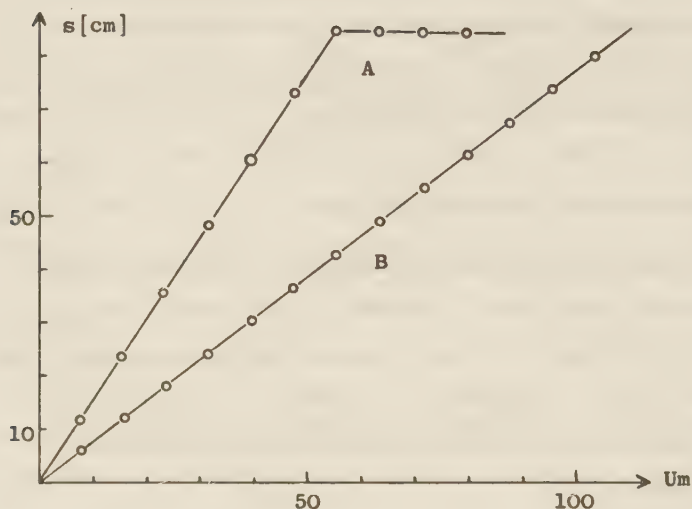


Abb. 7 Dilatometrische Titrationsverfahren (Beispiel :
 $\ln \text{HCl} + \ln \text{NaOH}$)
 A) normale dilatometrische Titration
 B) dilatationskonstante Titration
 s = Meniskusverschiebung

Beim Vergleich der beiden Verfahren A und B erwies sich das letztere als vorteilhaft, da hier stets eine exakte Gerade auftreten muß und damit eine exakte Auswertung möglich wird. Dies wird besonders deutlich, wenn man die Änderung der Meniskusverschiebung Δs über die Zugabe auf – trägt (Abb.8)

Jegliche – unbeabsichtigte – Änderung von Temperatur, Druck, Dichtigkeit oder einer anderen apparativen Größe

würde sich in einer Steigungsänderung bemerkbar machen. Sie würde bei Verfahren B sofort erkennbar sein, während sie bei Verfahren A unbemerkt bleiben könnte, da die Reaktionskurve normalerweise nicht streng linear verläuft.

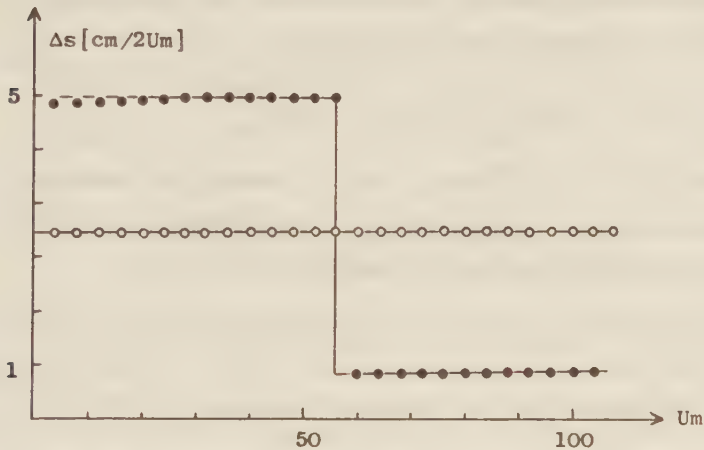


Abb. 8

Änderung des Meniskusausschlages beim normalen Titrationsverfahren (●), bzw. beim dilatationskonstanten Meßverfahren (○)

Ein gewisser Nachteil bei dem normalen Titrationsverfahren A besteht darin, daß ein geringer Teil des noch nicht umgesetzten Reaktionspartners während der Titration in die Kapillare gedrückt wird und somit nicht mehr am Neutralisationsprozess teilnehmen kann. Selbstverständlich läßt sich aber dieser Anteil rechnerisch berücksichtigen.

Um den theoretisch zu erwartenden Unterschied zwischen indirekten und direkten Messungen zu erfassen, wurden neben

letzteren auch 'Verdünnungstitrationen' von NaCl, NaOH und HCl durchgeführt.

Die dabei ermittelten Volumenänderungen entsprechen der bezüglich der Zugabelösung auftretenden Änderung des scheinbaren Molvolumens. Die Auswertung der Meßpunkte liefert daher zunächst nur eine Funktion

$$\Delta \phi = \Delta \phi_z^0 + S_V \sqrt{c} + b_V c$$

mit $\Delta \phi_z^0 = - (S_V \sqrt{c_z} + b_V \cdot c_z)$, wenn c_z die molare Konzentration der Zugabelösung (= Stammlösung) ist. Für das scheinbare Molvolumen in der Zugabelösung gilt

$$\phi_z = \phi_V^0 + S_V \sqrt{c_z} + b_V \cdot c_z$$

Damit erhält man für die gesuchte Funktion $\phi_V = f(c)$

$$\phi_V = (\phi_z + \Delta \phi_z^0) + S_V \sqrt{c} + b_V \cdot c \quad (5)$$

Zur Ermittlung des scheinbaren Molvolumens bei unendlicher Verdünnung ist also zusätzlich die Kenntnis des scheinbaren Molvolumens der Zugabelösung erforderlich. Dieses ist praktisch nur über die Dichte nach der Beziehung

$$\phi_V = \frac{1000 (d^0 - d)}{c \cdot d^0} + \frac{M}{d^0} \quad (6)$$

zugänglich. Dabei bedeuten:

d^0 = Dichte des Wassers bei 20 °C,

d = Dichte der Lösung,

M = Molekulargewicht der gelösten Substanz und

c = die molare Konzentration des Elektrolyten.

Da pyknometrische Bestimmungen nur bei einer großen Differenz ($d^0 - d$) hinreichend genaue Werte von ϕ ergeben, wurden aus Dichtetabellen^{68,71)} die Werte von jeweils 2 und 3 m Lösungen zugrundegelegt :

	d_4^{20} [g/ml]	ϕ [ml/Mol]
H ₂ O	0,99823	18,05
2 m HCl	1,03302	19,10
2 m NaOH	1,08017	- 0,97
3 m NaCl	1,11617	19,83

Mit den dilatometrischen Meßwerten lassen sich nun die Koeffizienten ϕ_0 und b_v am einfachsten graphisch bestimmen. Dazu trägt man $\phi - 1,782\sqrt{c}$ über c auf (Abb. 9). Aus der Steigung der Geraden ergibt sich b_v und aus dem Schnittpunkt mit der Ordinate der Wert für ϕ_0 .

Für die Konzentrationsabhängigkeit des molaren Reaktionsvolumens erhält man somit :

$$\begin{array}{rcl}
 \phi_{\text{H}_2\text{O}} & = & 18,05 \\
 \phi_{\text{NaCl}} & = & 16,13 + 1,782\sqrt{c}/2 + 0,20 c/2 \\
 \phi_{\text{HCl}} & = & 17,71 + 1,782\sqrt{c} - 0,73 c \\
 \phi_{\text{NaOH}} & = & - 5,65 + 1,782\sqrt{c} + 1,16 c \\
 \hline
 \Delta v & = & 22,12 - 2,304\sqrt{c} - 0,33 c \quad (7)
 \end{array}$$

Demgegenüber ergeben die direkten Messungen (Abb. 10) die Funktion

$$\Delta v = 21,96 - 2,304\sqrt{c} - 0,35 c \quad (8.)$$

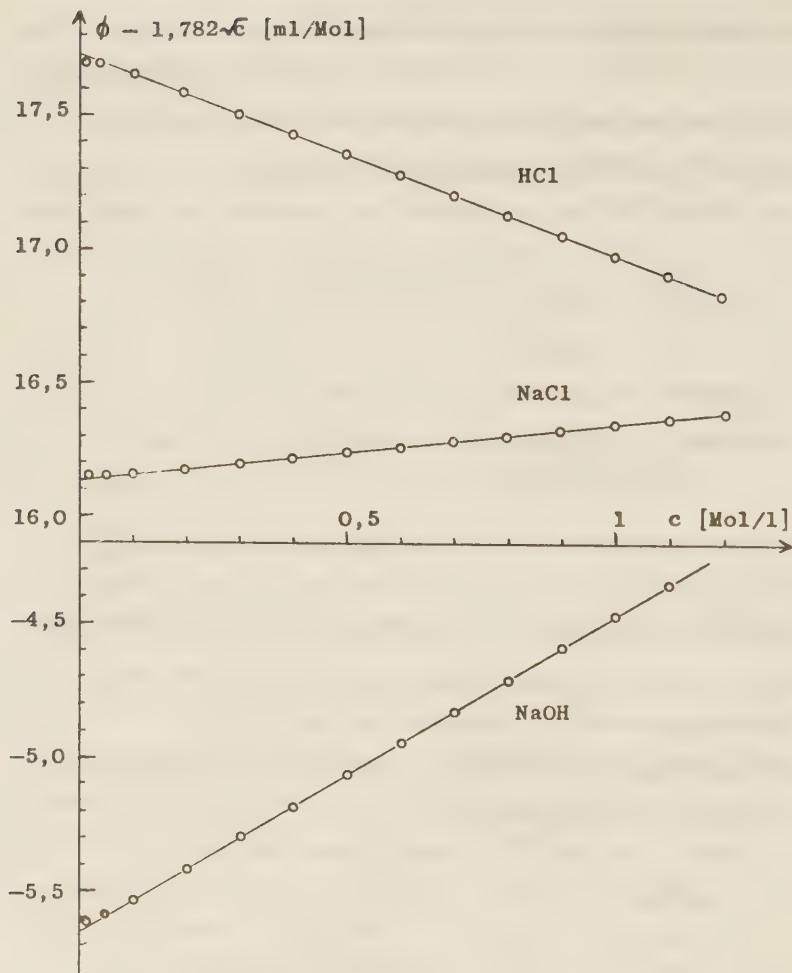


Abb. 9

Konzentrationsabhängigkeit des scheinbaren Molvolumens von HCl, NaCl und NaOH (berechnet aus den dilatometrischen Verdünnungstitrationen von 0,5 m, 1 m und 2 m Lösungen)

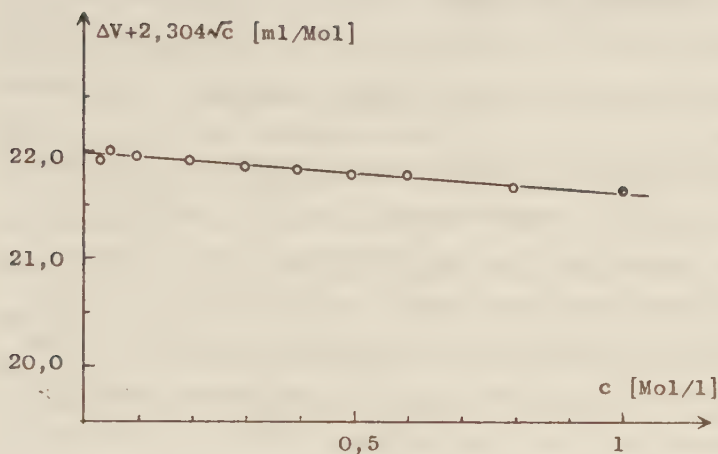


Abb. 10

Konzentrationsabhängigkeit der molaren Volumenänderung bei der Neutralisation von HCl mit NaOH, bestimmt durch 'direkte Messungen' (dilatationskonstante Titrations)

Wie erwartet liefert Funktion (8) tatsächlich kleinere ΔV -Werte als Funktion (7), jedoch sollte sich der Unterschied vor allem in den b_V -Koeffizienten äußern, weniger in den ΔV^0 -Werten. Daß sich auch diese in den beiden Funktionen (7,8) – wenn auch nur unwesentlich – unterscheiden, liegt wahrscheinlich daran, daß ΔV^0 in Gleichung (7) durch Addition von drei extrapoliert ermittelten Werten erhalten wird. In Gleichung (8) ergibt sich aber ΔV^0 durch Extrapolation von nur einer Funktion, die außerdem von Dichtemessungen unabhängig ist.

3.1,2) Mehrbasisische Säuren

Die Neutralisation von H_2SO_4 , H_3PO_4 und H_5JO_6

Bei der Titration von H_2SO_4 mit NaOH ergeben sich bei der Auswertung der Titrationskurven (Abb. 11) zwei Schnittpunkte, nämlich bei den Molverhältnissen 1/1 (relativ schwach ausgeprägter Knickpunkt) und 1/2 (Bildung von Na_2SO_4 , stark ausgeprägter Knickpunkt). Das ist insofern erstaunlich, als bei der Neutralisation beider Dissoziationsstufen im Prinzip die gleiche Reaktion $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ stattfindet. Die Ursache für das Auftreten des – wenn auch sehr stumpfen – Schnittwinkels am ersten Äquivalenzpunkt liegt darin, daß H_2SO_4 eine starke und HSO_4^- eine schwache Säure ist. Bis zum ersten Äquivalenzpunkt werden also vornehmlich aktuelle Protonen umgesetzt, während danach, bis zum zweiten Äquivalenzpunkt, potentielle Wasserstoffionen titriert werden. Da aber letzterer Vorgang mit der Bildung des zweifach negativ geladenen SO_4^{--} verbunden ist (höhere Ladungsdichte, verstärkte Elektrostriktion) muß ΔV_1 größer als ΔV_2 sein. Wie Tabelle 5 zeigt, ist das Verhältnis $\Delta V_1/\Delta V_2$ für eine 1 m Lösung wesentlich größer als für eine 0,1 m H_2SO_4 -Lösung, so daß sich der 1. Äquivalenzpunkt mit zunehmender Verdünnung immer schlechter erfassen läßt.

Tabelle 5

	$\Delta V_1 \left[\frac{\text{ml}}{\text{Mol}} \right]$	$\Delta V_2 \left[\frac{\text{ml}}{\text{Mol}} \right]$	α_2	$\Delta V_1/\Delta V_2$	$\Delta V_1 + \Delta V_2 \left[\frac{\text{ml}}{\text{Mol}} \right]$
1 m H_2SO_4	14,64	8,04	0,033	1,82	22,68
0,1 m H_2SO_4	15,67	13,10	0,310	1,20	28,77

Diese Erscheinung ist dadurch zu erklären, daß in verdünnten H_2SO_4 -Lösungen die Dissoziation der zweiten Stufe während der Titration schon vor dem 1. Äquivalenzpunkt beginnt, so daß die Volumenänderung ΔV_1 sich nun aus dem positiven Neutralisationsvolumen ($\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$) und dem negativen Dissoziationsvolumen ($\text{HSO}_4^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$) zusammensetzt. Weiterhin zeigt die Summe $\Delta V_1 + \Delta V_2$, daß mit zunehmender Verdünnung der H_2SO_4 -Ausgangslösungen die potentiellen Wasserstoffionen geringer werden, so daß das molare Reaktionsvolumen insgesamt zunimmt.

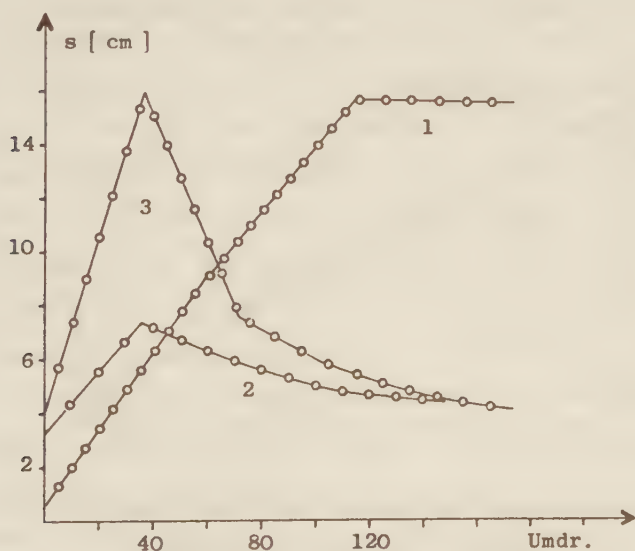


Abb. 11) Dilatometrische Neutralisationstitrations.

40 ml 0,05 m H_2SO_4 + 0,1 m NaOH (1),

25 ml 0,05 m H_3PO_4 + 0,1 m NaOH (2),

25 ml 0,05 m H_5JO_6 + 0,1 m NaOH (3).

1 Umdr. = 0,3533 ml, Kapillardurchmesser = 0,703 mm

Für $c \rightarrow 0$ ist analog der Neutralisationsreaktion $\text{HCl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ ein Reaktionsvolumen von $2 \cdot 21,96 = 43,92$ ml/Mol zu erwarten. Definiert man nun den Dissoziationsgrad des Hydrogensulfations als

$$\alpha_2 = \frac{\Delta V_1 + \Delta V_2 - 21,96}{21,96}$$

und trägt $(\Delta V_1 + \Delta V_2)$ gegen α auf (Abb. 12), so erhält man eine Gerade, die für $\alpha = 0$ einen Wert von 21,94 ml/Mol ergibt. Der Komplementärwert zu 43,92 beträgt damit 21,98 ml/Mol und stellt die Volumenänderung beim Übergang $\text{HSO}_4^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ dar. Dieser Wert stimmt gut mit demjenigen überein,

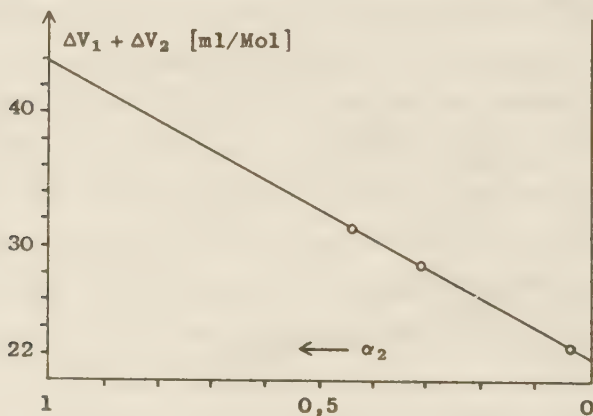
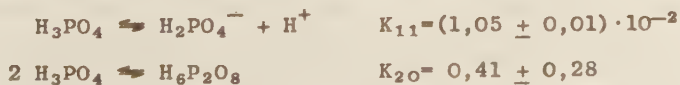


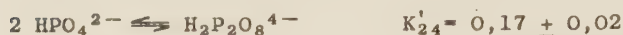
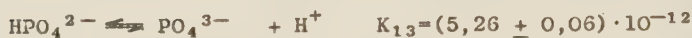
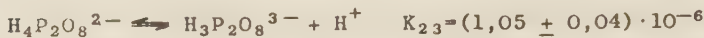
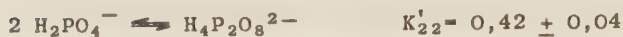
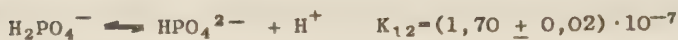
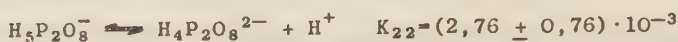
Abb. 12) Abhängigkeit des Neutralisationsvolumens der Schwefelsäure vom Dissoziationsgrad α_2

den man aus der Differenz der partiellen Molvolumina ³¹⁾ erhält: $V_{\text{HSO}_4^-} - V_{\text{SO}_4^{2-}} = + 21,69$ ml/mol (bei 25°C). Die Elektrostiktion entspricht also in diesem Fall dem Neutralisationsvolumen starker Säuren und Basen.

H₃PO₄

In der dilatometrischen Titrationskurve, die man bei der Neutralisation von H₃PO₄ mit NaOH erhält, zeigen sich zwei unterschiedlich stark ausgeprägte Knickpunkte, und zwar bei den Molverhältnissen 1/1 (stark ausgeprägter Knickpunkt) und 1/2 (schwach ausgeprägter Knickpunkt). Der dritte Äquivalenzpunkt läßt sich nur als Schnittpunkt der Tangenten der Reaktions- und Überschußkurve gewinnen, da die Neutralisation der dritten Stufe unvollständig verläuft (pK = 12,67 ⁷¹⁾). Auffällig ist, daß die Volumenänderung nur bis zum 1. Äquivalenzpunkt positiv ist (ΔV₁ = 12,7 ml/Mol), während sie jeweils für den 2. bzw. 3. Neutralisationsschritt negativ ist (ΔV₂ = - 4,7 ml/Mol, ΔV₃ < 0). Daraus folgt zunächst, daß die elektrostriktive Volumenänderung beim Übergang H₂PO₄⁻ → HPO₄²⁻ bzw. HPO₄²⁻ → PO₄³⁻ dem Betrage nach größer sein müßte als die Volumenänderung der eigentlichen Neutralisationsreaktion H⁺ + OH⁻ = H₂O . Da jedoch der Unterschied der partiellen Molvolumina von H₂PO₄⁻ und HPO₄²⁻ nach Millero ³¹⁾ nur - 21,4 ml/Mol (bei c=0 und 25°C) beträgt, muß daraus gefolgert werden, daß sich noch ein weiterer Vorgang überlagert, dessen Volumenänderung ebenfalls negativ ist. Potentiometrische und konduktometrische Untersuchungen ^{72, 73)} deuten darauf hin, daß in wäßriger Lösung Phosphorsäure und ihre Anionen zum Teil dimerisiert vorliegen:





Dementsprechend ist also eine zusätzliche negative Volumenänderung insbesondere auf die - gegenüber dem HPO_4^{2-} - größere Elektrostriktion der höher geladenen Assoziate $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_8^{3-}$ und $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$ zurückzuführen. Da ähnliche Assoziate bei der Schwefelsäure in verdünnten Lösungen nicht beobachtet wurden, gibt ihre Titrationkurve den normalen Verlauf der Neutralisationsreaktion einer mehrbasischen Säure wieder. Bei der Phosphorsäure hingegen muß aufgrund struktureller Änderungen (Dimerisation durch H-Brückenbildungen) der Titrationsverlauf als anomal angesehen werden.

H_5JO_6

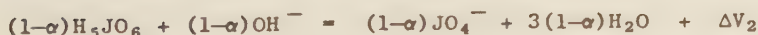
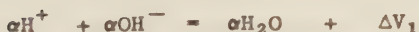
Die Titrationskurve, die man bei der Neutralisation von H_5JO_6 mit NaOH erhält, stimmt in ihrem Verlauf mit der schon von Jahr und Gegner²⁶⁾ veröffentlichten Kurve über-

ein, nur lassen sich aufgrund der wesentlich höheren Empfindlichkeit der hier verwendeten Dilatometer auch quantitative Aussagen treffen.

Das Reaktionsvolumen für die erste Neutralisationsstufe ist positiv und beträgt z.B. für eine 0,2 m H_5JO_6 44,17 ml/Mol. Für eine reine Neutralisationsreaktion bei entsprechender Konzentration dürfte die Volumenänderung jedoch nur 20,85 ml/Mol (Seite 33) betragen. Diese Diskrepanz läßt sich in Analogie zu spektroskopischen Untersuchungen⁴⁵⁾ dadurch erklären, daß Perjodsäure unter Abspaltung von zwei Wassermolekülen dissoziiert:



Geht man nun davon aus, daß die Bildung des Wassers mit einer Volumenzunahme von $3 \cdot 18,05 = 54,15$ ml/Mol verbunden ist und weiterhin, daß eine 0,2 m H_5JO_6 ($\text{pK} = 1,6$ ⁴⁵⁾) bereits zu 30 % dissoziiert vorliegt, so läßt sich die Volumenänderung bis zum 1. Äquivalenzpunkt auf zwei Teilreaktionen zurückführen:



$$\Delta V_1 = 0,30 \cdot 20,85 = 6,25 \text{ [ml/Mol]}$$

$$\Delta V_2 = 0,70 \cdot 54,15 = 37,91 \text{ [ml/Mol]}$$

$$\Delta V_1 + \Delta V_2 = 44,16 \text{ [ml/Mol]}$$

Die Übereinstimmung des experimentell bestimmten Wertes (44,17 [ml/Mol]) mit dem berechneten (44,16 [ml/Mol]) ist überraschend gut und bestätigt eindeutig den Reaktionsmechanismus für die 1. Neutralisationsstufe der Perjodsäure.

Trägt man die für verschiedene Konzentrationen gemessenen Volumenänderungen gegen $(1-\alpha)$ auf (Abb. 13), so erhält man eine Gerade, die erwartungsgemäß für $\alpha = 1$ einen Wert von 22 ml/Mol (Neutralisationsvolumen einer starken Säure) liefert.

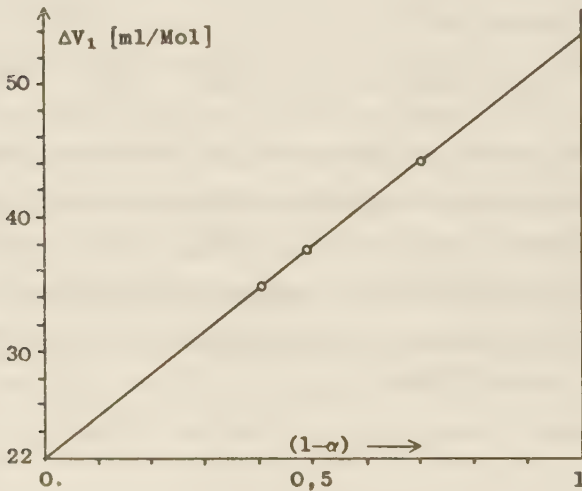
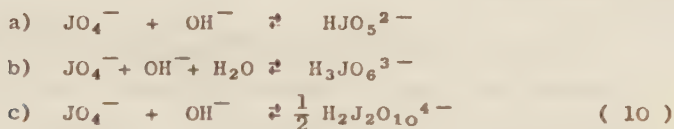


Abb. 13) Abhängigkeit des Neutralisationsvolumens der Perjodsäure vom Dissoziationsgrad α (1. Stufe)

Die lineare Abhängigkeit des Reaktionsvolumens vom Dissoziationsgrad ist hier offensichtlich darauf zurückzuführen, daß sich α mit der Konzentration sehr stark ändert,

während die Änderung der coulombschen Wechselwirkungen ($\sqrt{c}$ - Gesetz) vergleichsweise gering ist. So erklärt sich auch, daß für $\alpha = 0$ der hypothetische Wert für die Bildung von drei Wassermolekeln (54,15 ml) in guter Näherung durch Extrapolation erhalten wird.

Bestimmt man aus der Titrationskurve der 0,0287 m H_5JO_6 die Volumenänderung vom ersten bis zum zweiten Äquivalenzpunkt, so ergibt sich eine Kontraktion von - 25,8 ml/Mol. Um diese Volumenänderung zu erklären, sollen die drei möglichen Reaktionsmechanismen herangezogen werden:



Welcher Reaktionsmechanismus tatsächlich bei der Titration abläuft, läßt sich nun durch folgende Überlegungen abschätzen.

Bei der Reaktion a findet im Prinzip ein Übergang von einem einwertigen zu einem zweiwertigen Anion statt. Die damit verbundene Elektrostriktion dürfte in Analogie zur Schwefel- und Phosphorsäure mit 22 ml/Mol anzusetzen sein. Die gleichzeitige Entfernung eines Mols OH^- entspricht unter Idealbedingungen ($c = 0$) einer Volumenzunahme von 4,0 ml/Mol ³¹⁾. Die Gesamtvolumenänderung würde sich also auf ca. - 18 ml/Mol belaufen, so daß der Reaktionsmechanismus a mit Sicherheit auszuschließen ist.

Die Reaktion nach Gleichung b unterscheidet sich von der vorangegangenen Reaktion nur um eine zusätzliche Anlage-

zung von H_2O , so daß eine Volumenänderung von $- 36 \text{ ml/Mol}$ zu erwarten wäre. Auch der Mechanismus b erklärt also nicht die beobachtete Volumenänderung von $- 25,8 \text{ ml/Mol}$.

Für den Reaktionsweg c ergibt sich zunächst das Reaktionsvolumen von a ($- 18 \text{ ml/Mol}$) zu dem die Volumenänderung ΔV_{Dim} beim Dimerisierungsvorgang $\text{HJO}_5^{2-} \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2\text{J}_2\text{O}_{10}^{4-}$ addiert werden muß. Diese zusätzliche Kontraktion läßt sich mit genügender Genauigkeit aus den Kristallradien ⁴⁵⁾ der Ionen $\text{H}_3\text{JO}_6^{2-}$ und $\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_{10}^{4-}$ und deren Elektrostriktion berechnen:

	$r \text{ (Å)}$	$\Delta V = 9,2 \cdot \frac{z^2}{r} \text{ [ml/Mol]}^{31)}$
$\text{H}_3\text{JO}_6^{2-}$	1,93	- 19,07
$\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_{10}^{4-}$	2,81	- 52,38

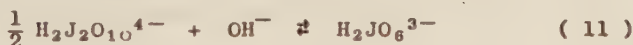
$$\Delta V_{\text{Dim}} = - \frac{1}{2} \cdot 52,38 + 19,07 = - 7,12 \text{ [ml/Mol]}$$

Für die Volumenänderung der Reaktion c berechnet man hiermit einen Wert von $- 25,1 \text{ ml/Mol}$, der eindeutig am besten mit dem gemessenen Reaktionsvolumen übereinstimmt.

Für die Bildung des Isopolysäureanions $\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_{10}^{4-}$ sprechen auch andere experimentelle Argumente. Durch Kristallstrukturanalysen stellte sich z.B. heraus, daß Salze der angeblichen Zusammensetzung Me_2HJO_5 in Wirklichkeit als $\text{Me}_4\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_{10}$ zu formulieren sind ⁴⁵⁾. Weiterhin zeigte sich, daß selbst bei der Titration einer $0,2 \text{ m H}_5\text{JO}_6$ -Lösung sich kein Niederschlag bildete, obwohl die Salze $\text{Me}_2\text{H}_3\text{JO}_6$ sehr

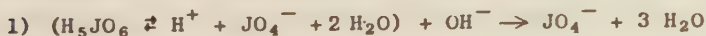
schwer löslich sind. Die Konzentration an $\text{H}_5\text{JO}_6^{2-}$ muß also verschwindend gering sein.

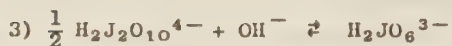
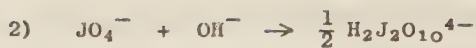
Die dilatometrische Titrationskurve der Perjodsäure verläuft nach dem 2. Äquivalenzpunkt gekrümmt, so daß auf eine unvollständige Reaktion zu schließen ist. Da für die dritte Dissoziationsstufe der Perjodsäure bisher nur Salze mit dem Anion $\text{H}_2\text{JO}_6^{3-}$ nachgewiesen wurden ⁴⁵⁾, liegt es nahe, das Reaktionsgleichgewicht



auf seine Gültigkeit zu überprüfen. Legt man den bei 16 °C potentiometrisch bestimmten pK-Wert von 12,5 [Mol/l] zugrunde und trägt die gemessenen Volumenänderungen über $(1 - \alpha)$ auf (Abb. 14), so erhält man eine Gerade, die für $\alpha=0$ eine Volumenänderung von - 13,0 ml/Mol liefert. Mit einem Ionenradius von 1,9 Å für das Anion $\text{H}_2\text{JO}_6^{3-}$ berechnet sich die Volumenänderung vergleichsweise zu - 13,4 ml/Mol. Damit darf die angenommene Reaktionsgleichung (11) als richtig angesehen werden, zumal die Bildung eines noch denkbaren Teilchens wie JO_5^{3-} mit einer positiven Volumenänderung verbunden wäre.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die Umsetzung der Perjodsäure mit Natronlauge in einem Konzentrationsbereich von 0,02 - 0,2 m über drei Stufen abläuft:





Die Mechanismen der einzelnen Reaktionsschritte lassen sich dabei durch quantitative Bestimmung der Reaktionsvolumina sowie deren Konzentrationsabhängigkeit eindeutig klären.

3.2) Mittelstarke und schwache Säuren

3.2,1) Die Essigsäure und Chloressigsäuren

Titriert man unterschiedlich starke Säuren w.z.B. CH_3COOH , ClCH_2COOH , Cl_2CHCOOH und Cl_3CCOOH mit Natronlauge, dann ergeben sich Titrationskurven, die in jedem Fall eine sehr genaue Äquivalenzpunktsbestimmung ermöglichen. Reaktions- und Überschußkurven sind praktisch Geraden und schneiden sich im Äquivalenzpunkt (Abb. 15).

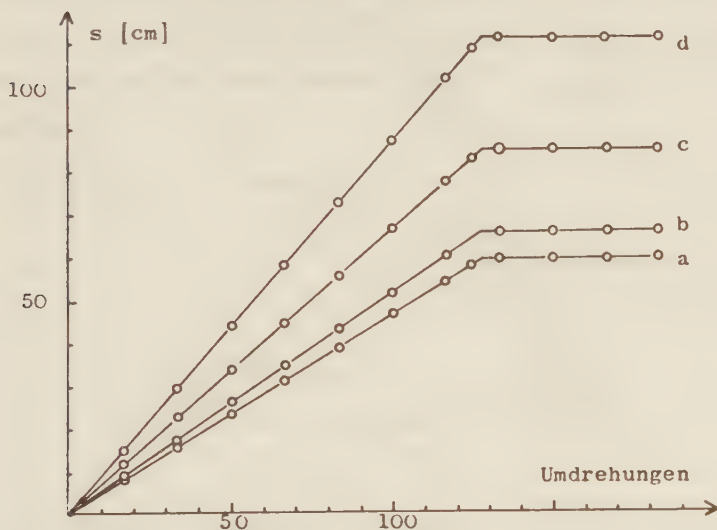


Abb. 15)

Dilatometrische Neutralisationstitrationen mit 0,5 m NaOH, Vorlage jeweils 45,05 ml 0,5 m CH_3COOH (a), ClCH_2COOH (b), Cl_2CHCOOH (c) und Cl_3CCOOH (d).

Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn man die entsprechenden Na-Salze mit HCl titriert (sog. Protonierungstitation). Hier erhält man nur für die Titration des Na-Azetats eine Reaktions- und Überschußgerade, während für die Salze der stärkeren Säuren die Titrationskurven mehr oder weniger gekrümmt verlaufen (Abb. 16).

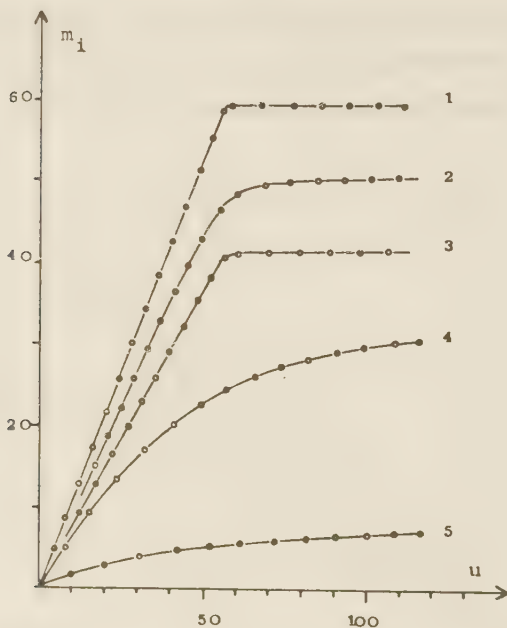


Abb. 16) Dilatometrische Protonierungstitationen von Säureanionen. Aufgetragen ist die Meniskusverschiebung m_1 [cm] gegen die Spindelumdrehung u . 1) 23,28 ml 0,5 m CH_3COONa , 2) 23,28 ml 0,5 m $\text{ClCH}_2\text{COONa}$, 3) 23,28 ml 0,5 m HCOONa , 4) 23,28 ml 0,5 m $\text{Cl}_2\text{CHCOONa}$, 5) 23,28 ml 0,5 m Cl_3CCOONa , jeweils + 0,5 m HCl. 1 Umdrehung = 0,4157 ml, Kapillardurchmesser = 0,497 mm, Äquivalenzpunkt $u_A = 56$ Umdrehungen

Da zur Berechnung des molaren Reaktionsvolumens die Reaktionspartner im äquimolaren Verhältnis titriert werden müssen, ist die Kenntnis des exakten Äquivalenzpunktes auch bei Titrationen mit stark gekrümmtem Kurvenverlauf unbedingt erforderlich. Die Überprüfung der Äquimolarität kann aber selbst bei unvollständig ablaufenden Reaktionen mittels einer dilatometrischen Titration erfolgreich durchgeführt werden. Als Beispiel sei die Protonierungsreaktion



angeführt, die auch bei einem Überschuß an HCl den Bildungsgrad von 1 nicht erreicht (Abb. 17). Die Titrationsskurve verläuft dementsprechend über den ganzen Meßbereich gekrümmt.

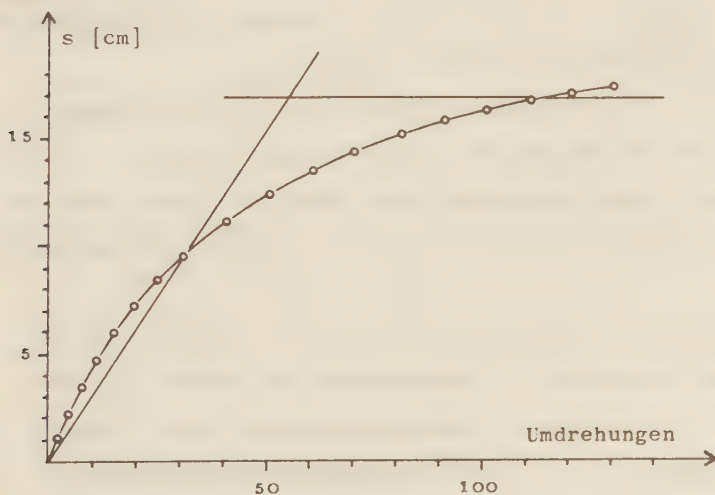


Abb. 17) Bestimmung des Äquivalenzpunktes bei einer Titration mit unvollständig ablaufender Reaktion (am Beispiel: 23,28 ml 1 m Cl_3CCOONa + 1 m HCl)

Ist nun der theoretische Äquivalenzpunkt, der sich aus den apparativen Größen des Dilatometers berechnen läßt *), gleich U_X , so bedeutet das, daß bei den Umdrehungen $0,5 U_X$ und $2 U_X$ die Reaktionspartner jeweils im gleichen Konzentrationsverhältnis vorliegen. Der Umsatz müßte jedoch bei Verwendung äquimolarer Lösungen für $2 U_X$ genau doppelt so groß sein wie für $0,5 U_X$. Legt man nun eine Gerade parallel zur Abszisse durch den Kurvenpunkt bei $2 U_X$ und eine weitere Gerade durch den Nullpunkt und den Meßpunkt bei $0,5 U_X$, so ergibt sich als Schnittpunkt der experimentelle Äquivalenzpunkt. Fällt dieser mit dem theoretischen Äquivalenzpunkt zusammen, so sind die Lösungen äquimolar.

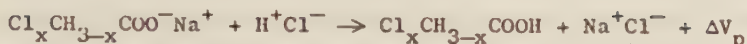
Vergleicht man die Reaktionsvolumina der Neutralisationsreaktionen bzw. Protonierungstitrationen, dann erkennt man, daß diese sich gesetzmäßig verändern:

Während mit zunehmender Cl-Substitution das Reaktionsvolumen bei der Neutralisation zunimmt, verkleinert es sich bei den Protonierungsreaktionen. Offensichtlich hängt dieses Verhalten von der Protonenaffinität der Säureanionen ab.

Die Ursache hierfür ist in erster Linie darin zu suchen, daß mit zunehmender Cl-Substitution der induktive Effekt größer wird und eine Ladungsverminderung an der Carboxylatgruppe auftritt. Für die Hydratationssphäre der Carboxylatgruppe bedeutet dies eine Abnahme der Elektrostriktion, so daß z.B. bei einer Protonenanlagerung auch eine kleinere Volumenänderung auftreten muß.

*) S. 58

Betrachtet man die Reaktionsgleichung



mit x = Anzahl der substituierten Cl-Atome, dann ist ΔV_p das maximale Reaktionsvolumen, d.h. die molare Volumen-änderung bei vollständigem Umsatz. Diese Größe ist selbstverständlich experimentell nicht zugänglich, da es sich stets um Gleichgewichtsreaktionen handelt. Mit Hilfe der Dissoziationskonstante bzw. des Dissoziationsgrades α läßt sich aber ΔV_p aus der experimentell ermittelten Volumenänderung ΔV_p^{exp} berechnen:

$$\Delta V_p = \frac{\Delta V_p^{\text{exp}}}{1 - \alpha} \quad (12)$$

Bestimmt man nun ΔV_p in Abhängigkeit von der Konzentration und extrapoliert auf $c = 0$, so erhält man ein ΔV_p^0 , das nur die eigentliche Reaktion



beschreibt. Allgemein bezeichnet man den negativen Wert von ΔV_p^0 als das Ionisationsvolumen oder Dissoziationsvolumen ($= \Delta V_{\text{Diss}}$) eines schwachen Elektrolyten.

$$\Delta V_{\text{Diss}} = - \Delta V_p^0$$

Ein wesentliches Problem bei der Bestimmung von ΔV_p^0 bzw. ΔV_{Diss} liegt in dem Extrapolationsverfahren, da sowohl bei der Neutralisation als auch bei der Protonierung dissoziierte und undissoziierte Reaktionspartner auftreten.

Geht man davon aus, daß bei Neutralteilchen vor allem Van der Waals'sche Wechselwirkungen eine Rolle spielen, so sollten sich ihre scheinbaren Molvolumina in erster Näherung linear in c ändern, die beteiligten dissoziierten Teilchen dagegen in $\sqrt{c}$.

Für das Protonierungsvolumen ΔV_p ergibt sich dann aus der Konzentrationsabhängigkeit der einzelnen Komponenten:

$$\begin{aligned}\phi_{NaX} &= \phi_{NaX}^0 + 1,782 \sqrt{c} + b_{NaX}c \\ \phi_{HCl} &= \phi_{HCl}^0 + 1,782 \sqrt{c} + b_{HCl}c \\ \phi_{HX} &= \phi_{HX}^0 + b_{HX}c \\ \phi_{NaCl} &= \phi_{NaCl}^0 + 1,782 \sqrt{c} + b_{NaCl}c\end{aligned}$$

$$\Delta V_p = \phi_{HX} + \phi_{NaCl} - \phi_{NaX} - \phi_{HCl} = \Delta V_p^0 - 1,782 \sqrt{c} + b_p c$$

Analog ergibt sich für die Neutralisationsreaktion

$$\Delta V_N = \phi_{NaX} + \phi_{H_2O} - \phi_{NaOH} - \phi_{HX} = \Delta V_N^0 - 0,522 \sqrt{c} + b_N c$$

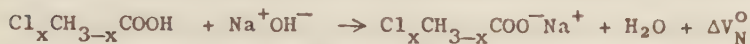
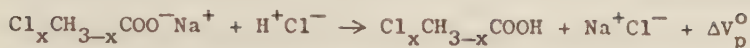
(X bedeutet dabei das betreffende Säureanion).

Zur graphischen Ermittlung von ΔV_p^0 trägt man $\Delta V_p - 1,782 \sqrt{c}$ gegen c auf und erhält aus der Geradensteigung den b -Ko-efficienten und als Ordinatenschnittpunkt ΔV_p^0 . Entsprechend wird die Bestimmung von ΔV_N^0 vorgenommen.

Eine Bestätigung dafür, daß das angewendete Extrapolationsverfahren richtige Werte für ΔV_p^0 und ΔV_N^0 liefert, läßt sich durch folgende Überlegung zeigen:

Summiert man die Protonierungs- und Neutralisationsreaktion unter ' idealen ' Bedingungen ($c = 0$), so verbleibt nur

die Reaktion $H^+ + OH^- = H_2O$.



Für alle Säure-Base-Systeme muß also bei richtiger Extrapolation gelten:

$$\Delta V_p^o + \Delta V_N^o = 21,96 \text{ [ml/Mol]} \quad (13)$$

Grundlage für diese Gesetzmäßigkeit ist, daß man in die Berechnung das maximale Reaktionsvolumen für die $v \ddot{o} l - l i g$ undissoziierte $Cl_xCH_{3-x}COOH$ einsetzt.

Für die Protonierungsvolumina ΔV_p müssen also zur Extrapolation die nach Gleichung (12) berechneten Werte verwendet werden. Für die Neutralisationsreaktion gilt entsprechend

$$\Delta V_N = \Delta V_N^{exp} - (\Delta V_p - \Delta V_p^{exp}). \quad (14)$$

Die Ergebnisse, die man auf graphischem Wege erhält (Abb. 18), sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Die Gültigkeit der Gleichung (14) wird offensichtlich recht gut bestätigt. Die Abweichungen bei der Mono- und Dichloressigsäure dürfte wahrscheinlich auf geringe Verunreinigungen sowie auf den relativ ungenau bekannten Dissoziationskonstanten beruhen.

Ein Problem, das bereits von verschiedenen Autoren ²²⁾

diskutiert wurde, ist die Frage, inwieweit ein einfacher Zusammenhang zwischen der Änderung der freien Energie ΔF und des Volumens ΔV bei chemischen Reaktionen besteht.

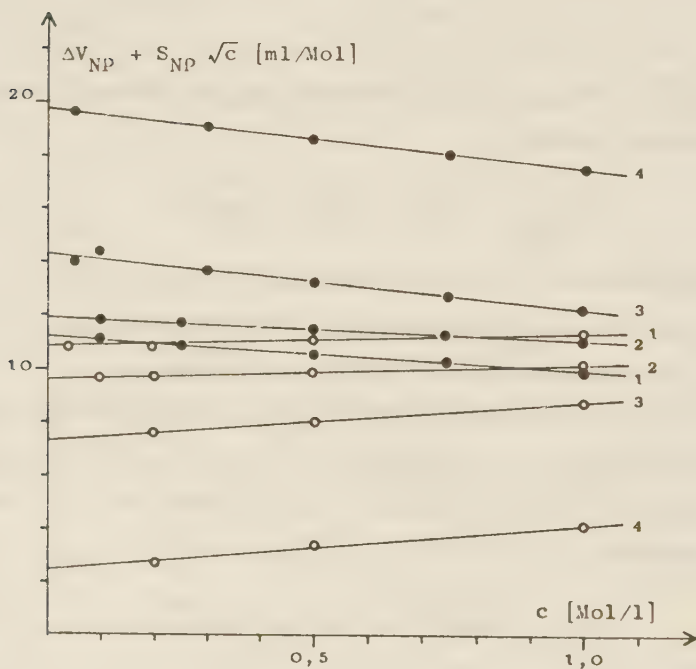


Abb. 18)

Die Konzentrationsabhängigkeit der molaren Volumenänderung bei der Neutralisation (●) und Protonierung (○) von Chloressigsäuren bzw. Chloressigsäureanionen.

1) CH_3COOH , 2) ClCH_2COOH , 3) Cl_2CHCOOH , 4) Cl_3CCOOH ,

$S_N = 0,522 [\sqrt{\text{l.Mol}}]$, $S_P = 1,782 [\sqrt{\text{l.Mol}}]$

Tabelle 6)

	CH ₃ COOH	ClCH ₂ COOH
ΔV_N	11,11-0,522 $\sqrt{c}$ - 1,2c	11,84-0,522 $\sqrt{c}$ - 0,84c
ΔV_p	10,80-1,782 $\sqrt{c}$ + 0,45c	9,5 -1,782 $\sqrt{c}$ + 0,5 c
$\Delta V_N + \Delta V_p$	21,91-2,304 $\sqrt{c}$ - 0,75c	21,34-2,304 $\sqrt{c}$ - 0,34c
	Cl ₂ CHCOOH	Cl ₃ CCOOH
ΔV_N	14,26-0,522 $\sqrt{c}$ - 2,17c	19,65-0,522 $\sqrt{c}$ - 1,9 c
ΔV_p	7,25-1,782 $\sqrt{c}$ + 1,4 c	2,4 -1,782 $\sqrt{c}$ + 1,6 c
$\Delta V_N + \Delta V_p$	21,51-2,304 $\sqrt{c}$ - 0,77c	22,05-2,304 $\sqrt{c}$ - 0,3 c

Ist K die thermodynamische Dissoziationskonstante einer Säure, dann gilt für die Änderung der freien Energie bei der Dissoziation

$$\Delta F = - RT \ln K . \quad (15)$$

In der folgenden Tabelle (7) sind für die untersuchten Essigsäuren die ΔF -Werte den ΔV_p^O -Werten gegenübergestellt. Trägt man diese Werte in einem Diagramm (ΔF gegen ΔV_p^O) auf (Abb. 19), dann zeigt die gekrümmte Kurve, daß offensichtlich kein linearer Zusammenhang besteht. Die Funktion $\Delta F = f(\Delta V_p^O)$ scheint weitaus komplizierter zu sein.

Der Grund hierfür dürfte wohl darin zu suchen sein, daß die Hydratationsdphäre der Carboxylatgruppe nicht nur durch den induktiven Effekt der Cl-Atome verändert wird, sondern auch durch deren räumliche Ausdehnung. Voraussetzung für

Tabelle 7)

	$\Delta F = 1,3411 \text{ gK}$ [$\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$]	$\Delta \Delta F$ [$\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}$]	ΔV_p^0 [$\frac{\text{ml}}{\text{Mol}}$]	$\Delta \Delta V_p^0$ [$\frac{\text{ml}}{\text{Mol}}$]
CH_3COOH	6,38	2,56	10,8	1,3
ClCH_2COOH	3,82	4,73	9,5	3,25
Cl_2CHCOOH	1,65	7,27	7,25	8,4
Cl_3CCOOH	- 0,89		2,4	

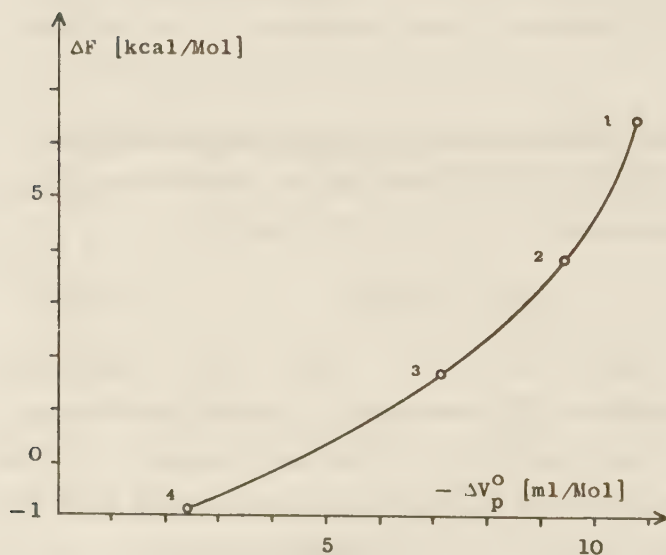


Abb. 19)

Abhängigkeit der freien Energie (ΔF) vom Dissoziationsvolumen ($-\Delta V_p^0$) chloresubstituierter Essigsäuren.

1) CH_3COOH , 2) ClCH_2COOH , 3) Cl_2CHCOOH , 4) Cl_3CCOOH

eine gesetzmäßige Erfassung des induktiven Effektes auf eine funktionelle Gruppe ist also, daß sich Größe und Struktur der Verbindung durch Substitution nur wenig verändert, vor allem aber nicht in der Nähe der funktionellen Gruppe. Aromatische Carbonsäuren sowie langkettige aliphatische Carbonsäuren dürften daher zur Untersuchung geeigneter sein.

3.2,2) Die dilatometrische Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten

Bei den Protonierungstitrationen der Salze schwacher Säuren wurde bereits dargelegt, daß eine Titrationskurve nur dann geradlinig verläuft, wenn ein maximaler Reaktionsumsatz stattfindet. Wird der Bildungsgrad der Reaktion kleiner als 1, so wird auch die Volumenänderung entsprechend geringer, so daß die Titrationskurve gekrümmt verläuft. Der nicht lineare Teil einer Titrationskurve scheint also offensichtlich quantitativ die Abhängigkeit des Bildungsgrades von den Konzentrationen der Reaktionskomponenten wiederzugeben.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß dies zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten herangezogen werden kann. Vor allem für große Konstanten (kleine pK - Werte) dürfte die Dilatometrie anderen Verfahren sogar überlegen sein.

Die zugrundeliegende Reaktion sei:



Seien c_A , c_B die Anfangskonzentrationen im Vorlage- bzw. Zugaberaum,

u_i die Zahl der Spindelumdrehungen bis zum i -ten Meßpunkt

u_A die Zahl der Spindelumdrehungen am Äquivalenzpunkt *)

m_i die Volumenänderung bis zum i -ten Meßpunkt

M_{AB} die Volumenänderung bis zum Äquivalenzpunkt bei vollständigem Umsatz, d.h. die Volumen-änderung der Reaktion $A + B \rightarrow AB$. Dieses maximale Reaktionsvolumen ist keine Konstante, sondern eine konzentrationsabhängige Größe, so daß sich für unterschiedliche Konzentrationen auch unterschiedliche M_{AB} -Werte ergeben.

*) u_A läßt sich nach der Gleichung

$$u_A = \frac{V_o \cdot c_A}{V_u \cdot c_B}$$

berechnen, wenn V_o = Volumen der Vorlage und V_u = Zugabevolumen pro Umdrehung ist.

Definiert man nun den Bildungsgrad

$$\beta = \frac{m_1}{M_{AB}} \cdot \frac{u_A}{u_1} \quad (17)$$

dann gilt für die Gleichgewichtskonzentrationen A, B und AB:

$$[A] = \frac{u_1 \cdot c_A}{u_A + u_1} - \frac{m_1 \cdot u_A \cdot c_B}{M_{AB} (u_A + u_1)}$$

$$[B] = \left(1 - \frac{m_1 \cdot u_A}{M_{AB} \cdot u_1}\right) \left(\frac{u_1 \cdot c_B}{u_A \cdot c_A}\right)$$

$$[AB] = \frac{m_1 \cdot u_A \cdot c_B}{M_{AB} (u_A + u_1)}$$

Setzt man nun diese Gleichgewichtskonzentrationen in das MWG ein, dann erhält man:

$$K_{AB} = \frac{(M_{AB} \cdot u_1 - m_1 \cdot u_A) (M_{AB} \cdot c_A - m_1 \cdot c_B)}{m_1 \cdot M_{AB} (u_1 + u_A)}$$

Arbeitet man bei den dilatometrischen Messungen mit äquimolaren Lösungen * ($c_A = c_B = c$), dann vereinfacht sich die Gleichung:

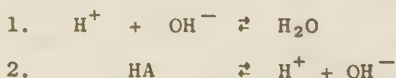
* Bei Verwendung nicht äquimolarer Lösungen bzw. genauer bei Lösungen unterschiedlicher Ionenstärke kommt es während der Titration zusätzlich zu Verdünnungen, die die Auswertung der Titrationskurven wesentlich erschweren.

$$K_{AB} = \frac{(M_{AB} \cdot u_1 - m_1 \cdot u_A)(M_{AB} - m_1)}{m_1 \cdot M_{AB}(u_A + u_1)} \cdot c \quad (18)$$

Die Bestimmung der beiden Unbekannten K_{AB} und M_{AB} läßt sich am einfachsten graphisch durchführen, indem man für mehrere Meßpunkte mit verschiedenen, willkürlich vorgegebenen M -Werten die dazugehörigen K -Werte nach Gleichung (18) berechnet. Trägt man nun in einem M, K - Diagramm K gegen M auf, dann erhält man ein sich im Punkte (M_{AB}, K_{AB}) schneidendes Kurvenbündel. Da die einzelnen Kurven in der Nähe des Schnittpunktes praktisch Geraden sind, ist die Bestimmung der Unbekannten auf diesem Wege sehr genau möglich.

Die dilatometrische Bestimmung von Dissoziationskonstanten mittelstarker Säuren:

Titriert man eine schwache bis mittelstarke Säure HA mit einer starken Base, dann laufen gleichzeitig zwei verschiedene Reaktionen ab:



Will man daher mit dem zuvor beschriebenen Auswertungsverfahren aus dilatometrischen Titrationskurven die Dissoziationskonstante bestimmen, dann muß man umgekehrt z.B. ein Alkalisalz der schwachen Säure mit einer starken Säure titrieren. Dabei findet praktisch nur eine Protonierung des Säureanions statt. Eine solche Reaktion ent-

spricht der Reaktionsgleichung (16) und läßt sich daher nach dem angegebenen Verfahren auswerten.

Abb. 16 zeigt die dilatometrischen Titrationskurven, wie man sie bei der Protonierung von verschiedenen schwachen bis mittelstarken Säureanionen erhält. In Abb. 20 ist am Beispiel der Protonierung von Monobromacetat mit HCl die graphische Bestimmung der Dissoziationskonstante (= reziproke Protonierungskonstante) und des maximalen Reaktionsvolumens angegeben. Dabei werden jeweils Meßpunkte

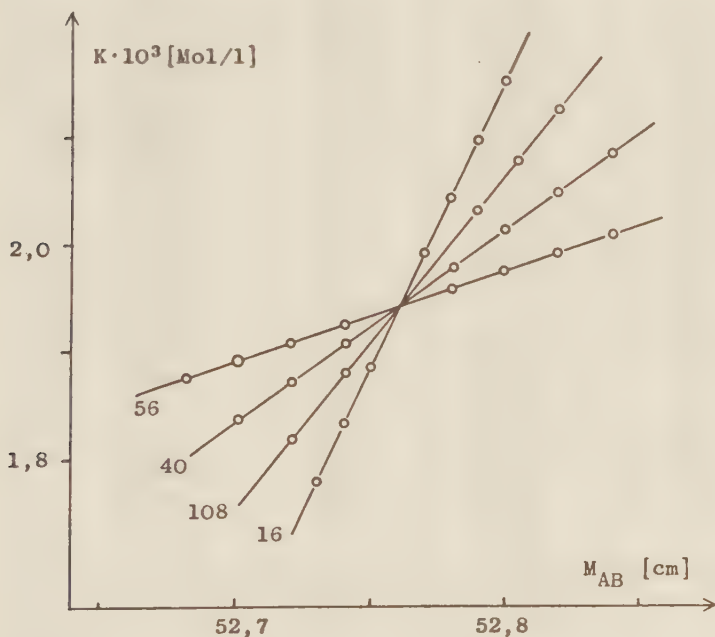


Abb.20) Graphische Bestimmung der Dissoziationskonstante und des maximalen Umsatzes M_{AB} bei der Protonierung von 23,28 ml 0,5 m $\text{BrCH}_2\text{COONa}$. Die Geraden beziehen sich auf die 16., 40., 56. und 108. Umdrehung.

aus dem nichtlinearen Teil der Titrationskurve für die Berechnung von (M, K) -Paaren zugrunde gelegt. Wie die Abbildung zeigt, schneiden sich alle Geraden in wirklich nur einem Punkt. Diese Güte des dilatometrischen Verfah-

u_1 [Umdrehung]	m_1 [cm]	$K \cdot 10^3$ [Mol/l]	$(K - \bar{K}) \cdot 10^3$ [Mol/l]
28	26,08	1,939	- 0,0006
32	29,73	1,955	0,0154
36	33,34	1,939	- 0,0006
40	36,87	1,943	0,0034
42	38,59	1,949	0,0094
44	40,28	1,931	- 0,0086
46	41,90	1,940	0,0004
48	43,45	1,938	- 0,0016
50	44,90	1,934	- 0,0056
52	46,21	1,937	- 0,0026
54	47,35	1,944	0,0044
56	48,31	1,942	0,0024
58	49,08	1,942	0,0024
60	49,68	1,943	0,0034
62	50,14	1,944	0,0044
64	50,50	1,939	- 0,0006
66	50,77	1,946	0,0064
68	50,99	1,943	0,0034
70	51,17	1,934	- 0,0056
72	51,31	1,936	- 0,0036
76	51,52	1,943	0,0034
80	51,68	1,932	- 0,0076
84	51,79	1,942	0,0024
88	51,88	1,940	0,0004
92	51,95	1,942	0,0024
96	52,01	1,935	- 0,0046
100	52,06	1,928	- 0,0116
104	52,10	1,928	- 0,0116
108	52,13	1,941	0,0014
Mittelwert $\bar{K} = 1,9396 \pm 0,0058$			

Tabelle 8)

Berechnung der Dissoziationskonstante und deren mittleren Fehler aus dem gekrümmten Teil der Titrationskurve 0,5 m $\text{BrCH}_2\text{COONa} + 0,5 \text{ m HCl}$ bei einem Maximalwert $M_{AB} = 52,76 \text{ cm}$

rens zur Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten kommt auch in der Tabelle 8 zum Ausdruck, in der für das graphisch ermittelte maximale Reaktionsvolumen für alle Meßpunkte im nichtlinearen Kurventeil K nach Gleichung (18) berechnet wurde. Tabelle 9 enthält die für die verschiedenen Säuren erhaltenen maximalen Reaktionsvolumina (für $c = 0,5 \text{ m}$), die Dissoziationskonstanten sowie zum Vergleich die nach anderen Verfahren ermittelten Gleichgewichtskonstanten.

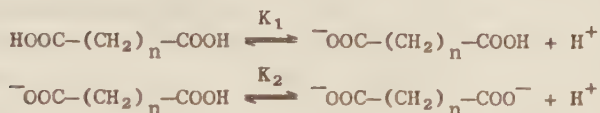
Säure	$M_{AB} [\text{cm}]$ ($c=0,5$)	K [Mol/l]	K [Mol/l] (Literaturwerte 69)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	59,52	$1,75 \cdot 10^{-5}$	$1,753 \cdot 10^{-5}$ (kond., 20°C) $1,751 \cdot 10^{-5}$ (pot., 20°C) $1,706 \cdot 10^{-5}$ (opt., 25°C)
HCOOH	41,60	$1,76 \cdot 10^{-4}$	$1,765 \cdot 10^{-4}$ (pot., 20°C) $1,86 \cdot 10^{-4}$ (kond., 18°C)
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{CBr} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	52,76	$1,94 \cdot 10^{-3}$	$1,296 \cdot 10^{-3}$ (kond., 20°C) $2,05 \cdot 10^{-3}$ (pot., 25°C)
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{CCl} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	50,99	$1,42 \cdot 10^{-3}$	$1,337 \cdot 10^{-3}$ (opt., 25°C) $1,437 \cdot 10^{-3}$ (pot., 18°C) $1,394 \cdot 10^{-3}$ (kond., 20°C) $1,51 \cdot 10^{-3}$ (kat., 25°C)
$\begin{array}{c} \text{HCCl}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	39,25	$5,94 \cdot 10^{-2}$	$5,83 \cdot 10^{-2}$ (kon., 18°C) $4,3 \cdot 10^{-2}$ (kat., 25°C)
$\begin{array}{c} \text{CCl}_3 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	15,04	0,298	0,217 (opt., 20°C) 1 (kat., 25°C)

Tabelle 9) Dilatometrisch bestimmte Dissoziationskonstanten einiger schwacher und mittelstarker Säuren

Vergleicht man die für die einzelnen Säuren auf verschiedenem Wege gefundenen Dissoziationskonstanten, dann zeigen sich vor allem für mittelstarke Säuren ganz erhebliche Unterschiede, die nur z.T. methodisch begründet sind, sondern die vielmehr auf die Unsicherheit dieser Verfahren bei der Bestimmung relativ großer Dissoziationskonstanten beruhen. Aber gerade für mittelstarke Säuren lassen sich dilatometrisch Gleichgewichtskonstanten sehr genau bestimmen. Deshalb ist die dilatometrische Ermittlung von Gleichgewichtskonstanten nicht nur ein neues Verfahren, sondern es ergänzt auch die schon bisher bekannten Bestimmungsmethoden.

3.2,3) Dicarbonsäuren

Wie bereits Ostwald ³⁴⁾ gefunden hat, ist bei den Dicarbonsäuren immer die erste Dissoziationskonstante (K_1) größer und die zweite Dissoziationskonstante (K_2) kleiner als diejenige entsprechender aliphatischer Monocarbonsäuren. Die Acidität einer Carboxylgruppe wird also durch eine zweite Carboxylgruppe erhöht und durch eine Carboxylatgruppe erniedrigt.



Da schon aus statistischen Gründen ¹⁾ das Verhältnis $\frac{K_1}{K_2} = \frac{4}{1}$ sein muß, sollte bei einer Wechselwirkung der funktionellen Gruppen der Wert 4 stets überschritten werden.

Tatsächlich beträgt K_1/K_2 z.B. für Pimelinsäure 6,2, Adipinsäure 6,3, Glutarsäure 7,4, Bernsteinsäure 13, Malonsäure 570 und Oxalsäure 340. Mit abnehmender Entfernung der funktionellen Gruppen scheint also die Wechselwirkung außerordentlich zuzunehmen.

Daß dieses Phänomen sich auch bei dilatometrischen Messungen stark bemerkbar macht, zeigen die in Abb. 21 wiedergegebenen Protonierungstitrationen der Di-Na-Salze homologer Dicarbonsäuren. Die Volumenänderung ΔV_1 und ΔV_2 für die erste und zweite Protonierungsstufe differiert bei der Oxalsäure am meisten, während bei der Pimelinsäure praktisch kein Unterschied mehr festzustellen ist. Dement-

sprechend wird auch die Bestimmung des 1. Äquivalenzpunktes mit zunehmender Kettenlänge immer ungünstiger, die des 2. Äquivalenzpunktes jedoch günstiger.

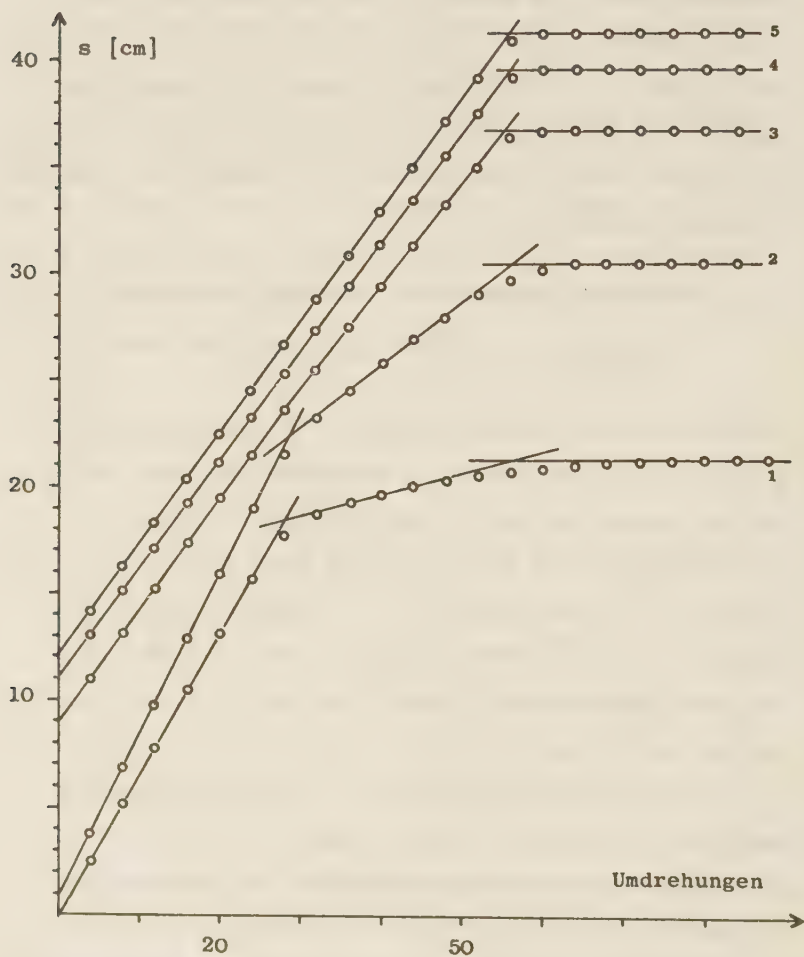


Abb. 21) Dilatometrische Protonierungstitrationen 0,1 m Na-Salze der Oxalsäure (1), Malonsäure (2), Bernsteinsäure (3), Adipinsäure (4) u. Pimelinsäure (5) mit 0,2 m HCl

Die experimentell ermittelten molaren Volumenänderungen ΔV_p^{exp} sowie die maximalen Reaktionsvolumina ΔV_p , die Bildungskonstanten und die freien molaren Protonierungsenergien ΔF sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

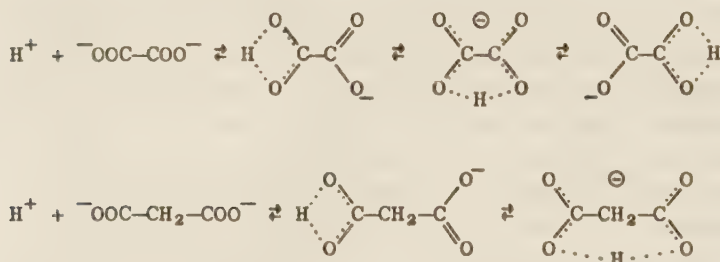
Tabelle 10)

Vorlage 0,1 m Na-Salz der	ΔV_p^{exp} [ml Mol]	$pK_2^{*)}$	ΔV_p [ml Mol]	ΔV_p^{exp} [ml Mol]	$pK_1^{*)}$	ΔV_{2p} [ml Mol]	ΔF [kcal Mol]
Oxalsäure	14,93	3,9	15,60	2,44	1,37	5,96	1,84
Malonsäure	17,12	5,3	17,20	6,73	2,85	7,96	3,82
Bernsteins.	12,02	5,1	12,07	10,82	3,98	11,32	5,34
Glutarsäure	11,84	5,1	11,88	11,21	4,23	11,60	5,67
Adipinsäure	12,24	5,2	12,28	11,76	4,41	12,09	5,91
Pimelinsäure	12,67	5,3	12,70	12,27	4,51	12,58	6,05
Maleinsäure	21,13	5,8	21,26	2,47	1,92	4,02	2,57
Fumarsäure	9,69	4,4	9,92	7,06	3,03	8,10	4,06

*) In der Literatur ^{42,68-70)} werden sehr unterschied -
pK-Werte angegeben, so daß genauere Werte nicht zu -
grunde gelegt werden können.

Während die pK_1 -Werte sich eindeutig proportional den ΔV_{2p} -Werten ändern, treten für die erste Protonierungs -
stufe (zweite Dissoziationsstufe) auffallende Anomalien
auf. Die kontinuierliche Zunahme der Volumenänderung mit
steigenden pK_2 -Werten beginnt hier erst bei der Bernstein -
säure, während bei der Oxalsäure und Malonsäure eine re -
lativ zu ihren pK_2 -Werten zu große Volumenänderung auf -
tritt. In diesem Falle scheinen die Hydratationsänderun -

gen nicht nur im lokalen Bereich e i n e r Carboxylatgruppe stattzufinden, sondern mehr oder weniger im gesamten Solvatationsbereich des Dicarbonsäureanions. Da eine 'Ladungsver schmierung' bzw. ein Minimum der Ladungsdichte nur dadurch erreicht werden kann, daß das Proton 'fluktuiert' (gegabelte H-Brücke, Protonenchelat), liegt es nahe, folgende Gleichgewichte anzunehmen:



Daß tatsächlich die ungewöhnlich hohen Protonierungsvolumina auf die Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrücken zurückzuführen sind, wird besonders deutlich, wenn man die Protonierungstitrationen der Salze der Malein- und Fumarsäure zum Vergleich heranzieht (Abb. 22). Beim einfach ionisierten Anion der Fumarsäure ist aufgrund der Transstellung der Carboxylatgruppen die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke nicht möglich ($\Delta V_{1p} = 9,92 \text{ ml/Mol}$). Im Maleinsäureanion hingegen befinden sich die funktionellen Gruppen in cis-Stellung, so daß mit Sicherheit eine starke, mesomeriestabilisierte H-Brücke anzunehmen ist ($\Delta V_{1p} = 21,26 \text{ ml/Mol}$). In der Tat läßt sich diese im IR-Spektrum eindeutig nachweisen ³³).

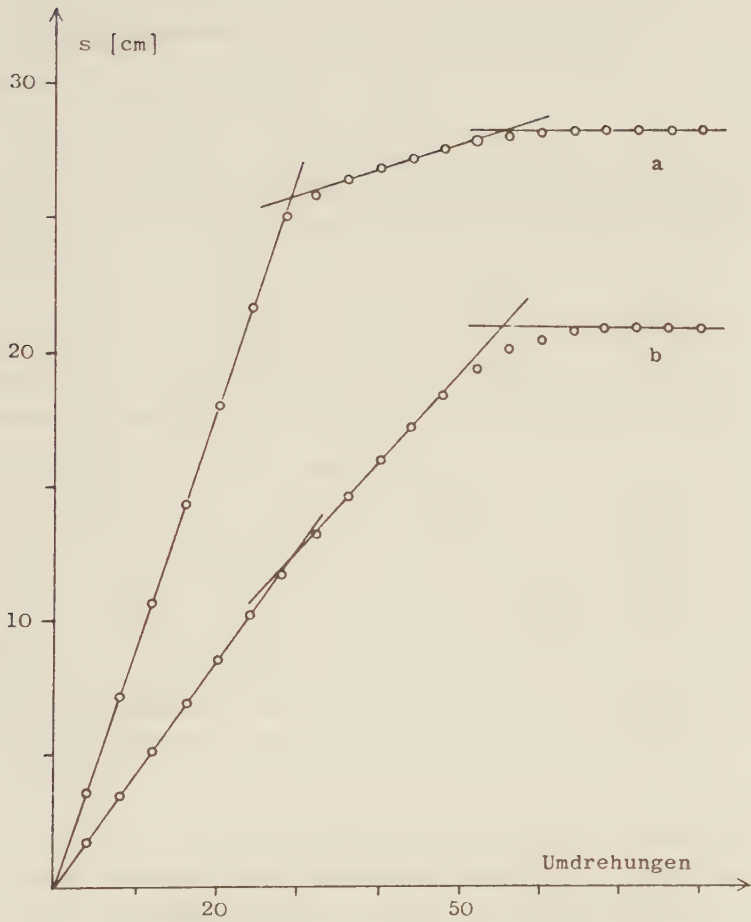


Abb. 22)

Dilatometrische Protonierungstitrationen der Na-Salze 0,1 m Maleinsäure (a) und Fumarsäure (b) mit 0,2 m HCl

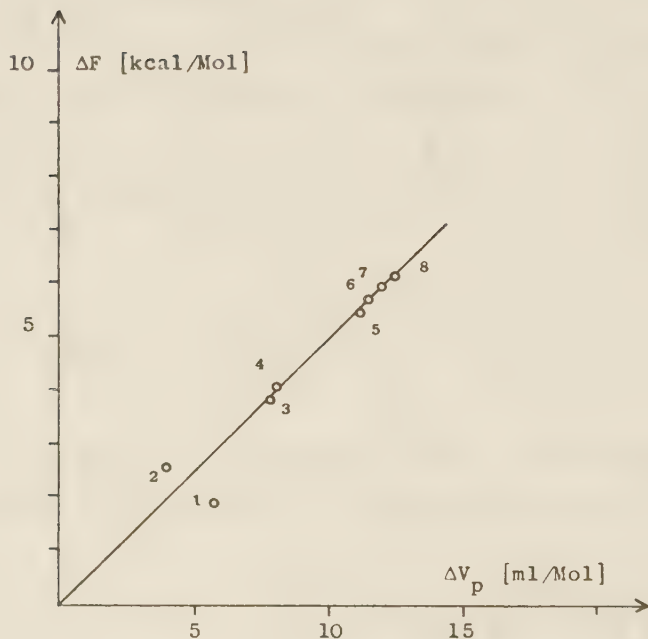


Abb. 23)

Die Änderung der freien Energie ΔF in Abhängigkeit von der Volumenänderung ΔV_p bei der Protonierung der einfach ionisierten Anionen der Dicarbonsäuren (0,1 m):

Oxalsäure (1), Maleinsäure (2), Malonsäure (3), Fumar - säure (4), Bernsteinsäure (5), Glutarsäure (6), Adipin - säure (7), Pimelinsäure (8).

Für den elektrostatischen Anteil der Protonenablöseenergie (genaugenommen deren Änderung für die erste gegenüber der zweiten Dissoziationsstufe) gilt folgende Beziehung:

$$\Delta \Delta F = RT \ln \frac{K_1}{4K_2} = \frac{e^0}{a \cdot D} \quad (19),$$

wobei a der Abstand des dissozzierenden Protons von der Carboxylatgruppe und D die Dielektrizitätskonstante ist. Diese zuerst von Bjerrum ⁵⁾ benutzte Gleichung wird von den geradkettigen Dicarbonsäuren mit $n > 3$ in guter Näherung erfüllt. Liegen die Carboxylgruppen jedoch näher zusammen, so erhält man a -Werte, die zum Teil kleiner sind als der normale C-C-Abstand von 1,5 Å.

Eine Erklärung hierfür ist unter anderem darin zu suchen, daß die Kraftlinien der geladenen Gruppe durch das Säuremolekül selbst und nicht vorwiegend durch das Lösungsmittel verlaufen. Es wurde deshalb vorgeschlagen, an Stelle der Dielektrizitätskonstante des Wassers eine 'effektive' Dielektrizitätskonstante in die Gleichung (19) einzuführen. Da diese Größe aus Strukturbetrachtungen nur grob abzuschätzen ist ²⁴⁾, wird auf diese Weise nur bedingt eine Verbesserung der Bjerrumschen Beziehung erreicht.

Die praktische Anwendung der Gleichung (19) für Dicarbonsäuren setzt voraus, daß sowohl die pK_1 - als auch die pK_2 -Werte hinreichend genau bekannt sind. Da das nicht der Fall ist, soll hier nur für die erste Dissoziationsstufe die Änderung der freien Energie berechnet werden. Ist r der Radius einer hypothetisch kugelförmigen Carb -

oxylatgroppe, dann gilt für die Änderung der freien Energie beim Protonierungsvorgang

$$\Delta F = \frac{e^2}{2rD} .$$

In Anlehnung an die Vorstellungen von Drude und Nernst ¹³⁾ kann man für die Volumenänderung bei diesem Vorgang folgenden Ansatz machen:

$$\Delta V = \frac{e^2}{2rD} \cdot \frac{dD}{dp}$$

Die Zusammenfassung beider Gleichungen erlaubt die Eliminierung des nicht zugänglichen Parameters r :

$$\Delta F = \frac{1}{D} \cdot \frac{dD}{dp} \Delta V \quad (20)$$

Für verdünnte Lösungen ($D \approx D_{H_2O}$) gibt diese Funktion einen linearen Zusammenhang zwischen ΔF und ΔV .

Wie aus Abb. 23 zu ersehen ist, stellt die Funktion $\Delta F = f(\Delta V)$ tatsächlich in guter Näherung eine lineare Funktion dar. Für die Geradensteigung $d\Delta F/d\Delta V = dD/Ddp$ ergibt sich ein Wert von 0,495 kcal/ml. Er steht in guter Übereinstimmung mit dem aus der Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten des Wassers ermittelten Wert von 20 atm bzw. 0,49 kcal/ml ³⁸⁾.

3.2,4) Amine und Diamine

Titriert man eine 0,1 m Propylaminlösung mit HCl, so läßt sich feststellen, daß die Reaktion



mit einer Volumenabnahme verbunden ist (Abb. 24).

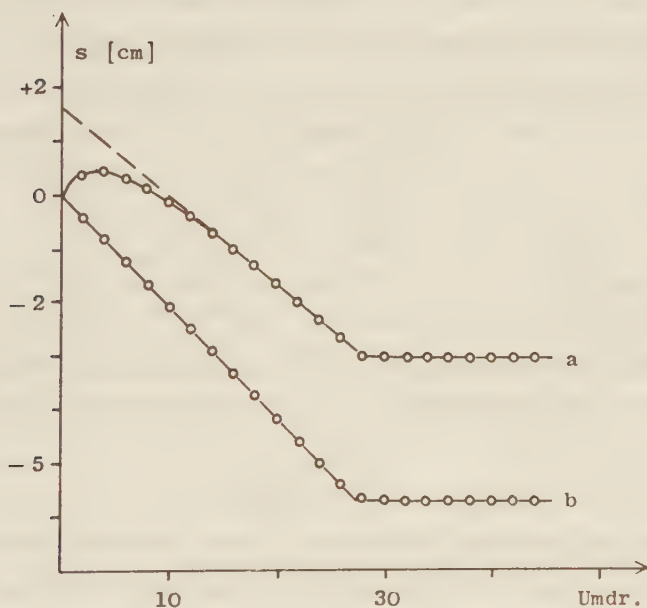


Abb. 24)

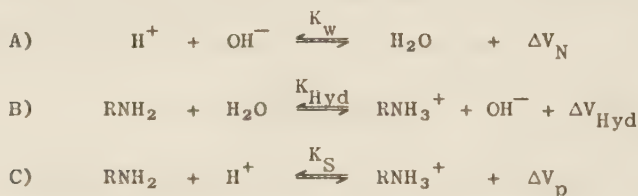
Dilatometrische Protonierungstitrationen von Aminen

a) 23,28 ml 0,1 m $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ + 0,2 m HCl

b) 23,28 ml 0,1 m $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2$ + 0,2 m HCl

Der Äquivalenzpunkt ist aufgrund der hohen Stabilität des Hydrochlorides ($pK = 10,72$) scharf ausgeprägt.

Während die Titrationskurve nach Zugabe von mehr als einem halben Äquivalent an HCl linear verläuft, erhält man zu Beginn der Titration einen auffallend gekrümmten Kurvenverlauf. Die Ursache hierfür ist in den stark basischen Eigenschaften des Propylamins zu suchen. Da das Amin stets hydrolysiert vorliegt – und zwar auch schon in der Ausgangslösung – laufen während der Titration prinzipiell drei Reaktionen nebeneinander ab:



Die Volumenänderung für die Neutralisationsreaktion (A) ist dabei positiv ($\Delta V_N = 21,96 \text{ ml/Mol}$), für die Hydrolyse (B) und Protonierung (C) dagegen negativ ($\Delta V_{\text{Hyd}}, \Delta V_p < 0$).

Zu Beginn der Titration – hier macht sich der Einfluß der Hydrolyse am stärksten bemerkbar – laufen vornehmlich die Reaktionen A und B ab, während gegen Ende der Titration ausschließlich die Reaktion C stattfindet. Daß tatsächlich die Hydrolyse die Ursache des gekrümmten Kurvenverlaufes ist, erkennt man beim Vergleich mit der Protonierung des Anilins *) (Abb. 24).

*) Da die pK -Werte der aliphatischen Monoamine durchweg in der Größenordnung von 10,6 liegen, kann leider nur ein aromatisches Amin zum Vergleich dienen.

Bei dieser Reaktion erhält man nämlich als Titrationskurve von Anfang an eine Gerade, da die Hydrolyse praktisch keine Rolle spielt ($pK = 4,7$).

Aus dem Verlauf der Titrationskurve eines hydrolysierten Amins (w.z.B. Propylamin) ergibt sich die Möglichkeit, auf ähnliche Weise wie bei den mittelstarken Carbonsäuren (Kap. 3.2,2), die Hydrolysekonstante k_{Hyd} bzw. die Dissoziationskonstante K_S dilatometrisch zu bestimmen. Dabei geht man von folgenden Überlegungen aus:

Ist β der Hydrolysegrad des Amins in der Ausgangslösung, so erhält man nach einer äquivalenten Protonenzugabe experimentell eine molare Volumenänderung von

$$\Delta V_{exp} = (1 - \beta) \cdot \Delta V_p + \beta \cdot \Delta V_N \quad (21)$$

Da ΔV_p sich aus dem linearen Teil der Titrationskurve bestimmen läßt (vgl. Abb. 24), andererseits ΔV_N aus der Neutralisationsreaktion starker Säuren und Basen bekannt ist (s.S. 33), kann somit β berechnet werden:

$$\beta = \frac{\Delta V_{exp} - \Delta V_p}{\Delta V_N - \Delta V_p} \quad (22)$$

Für eine 0,1 m n-Propylaminlösung ergibt sich z.B.:

$$\beta = \frac{-2,483 - 3,967}{21,96 + 3,967} = 0,05724$$

$$K_{Hyd} = \frac{\beta^2}{1 - \beta} \cdot c = 3,475 \cdot 10^{-4} \text{ [Mol/l]}$$

Mit dem Ionenprodukt des Wassers bei $20^\circ C$ ($K_W = 6,815 \cdot 10^{-15}$) erhält man schließlich für die Dissoziationskonstante K_S :

$$K_S = \frac{K_w}{K_{\text{Hyd}}} = \frac{6,815 \cdot 10^{-15}}{3,475 \cdot 10^{-4}} = 1,961 \cdot 10^{-11} \left[\frac{\text{Mol}}{\text{l}} \right]$$

Der entsprechende pK-Wert beträgt 10,72 und steht in guter Übereinstimmung mit dem aus EMK-Messungen bestimmten Wert von $10,74 \pm 0,03$ ²⁾).

Um die Abhängigkeit des Protonierungsvolumens von den pK-Werten verschiedener Amine zu untersuchen, geht man am besten von den Homologen der Diamine aus. Ähnlich wie bei den Dicarbonsäuren sollte hierbei aufgrund der 'Systematik' am ehesten eine Beziehung $\Delta F = f(\Delta V)$ existieren.

In Abb. 25 sind die Protonierungstitrationen von Diaminen mit HCl wiedergegeben. Während der zweite Äquivalenzpunkt bei allen Titrationen gut ausgeprägt ist, liegen für den ersten Äquivalenzpunkt die Verhältnisse ähnlich wie bei den Dicarbonsäuren (Abb. 21). Mit zunehmender Kettenlänge gleichen sich die Reaktionsvolumina für die 1. und 2. Protonierungsstufe immer mehr an, so daß der Schnittpunkt der 'Reaktionsgeraden' immer mehr 'verflacht'.

Zur Berechnung der molaren Protonierungsvolumina ΔV_p ist bei allen Diaminen die Hydrolyse nach Gleichung (22) zu berücksichtigen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengefaßt.

Trägt man die pK-Werte bzw. die Änderung der freien Energie ΔF in einem Diagramm (Abb. 26) gegen ΔV_p auf, so ergeben sich sowohl für die erste als auch für die zweite Protonierungsstufe lineare Beziehungen. Die Geraden für

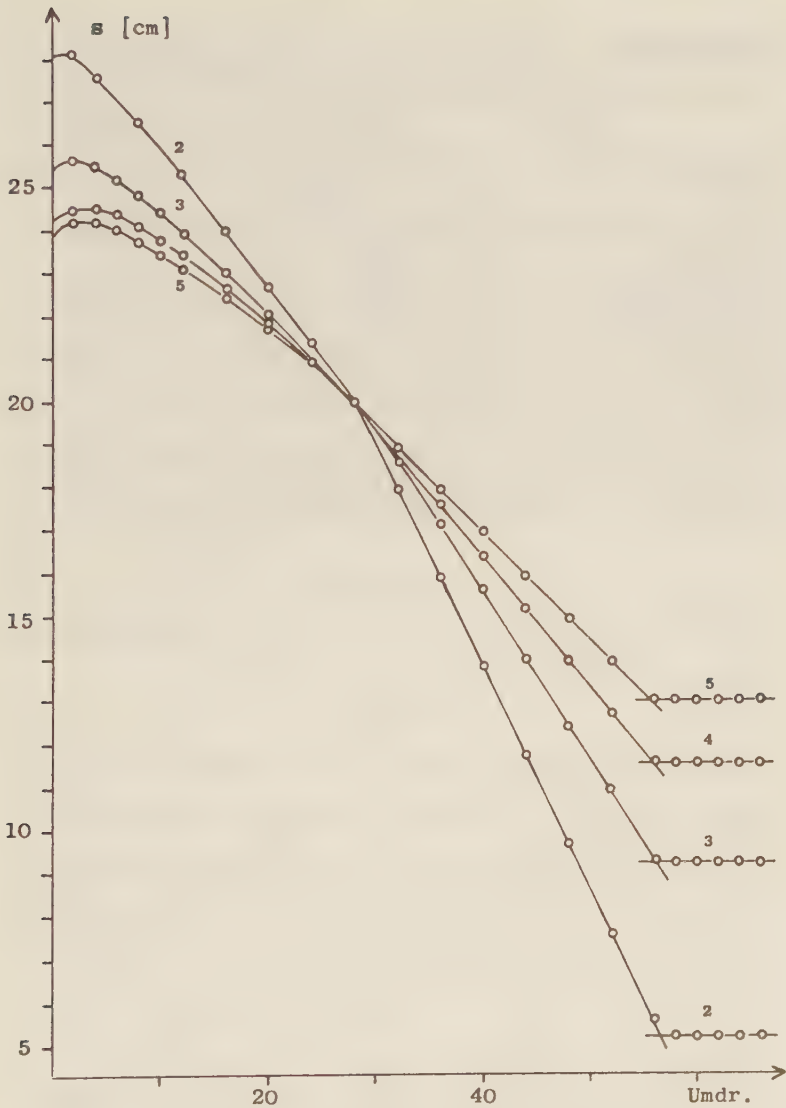


Abb. 25) Dilatometrische Protonierungstitrationen von Diaminen. Vorlage jeweils 23,28 ml 0,1 m Lösung an: Äthy - lendiamin (2), Trimethylendiamin (3), Tetramethylendiamin (4), Pentamethylendiamin (5), titriert mit 0,2 m HCl.

Tabelle 11)

	Prot.- Stufe	pK ⁽⁴²⁾	ΔF [kcal Mol]	$-\Delta V_p^{\text{exp}}$ [ml/Mol]	$-\Delta V_p$ [ml/Mol]
Äthylen- diamin	1	9,98	13,38	6,73	7,45
	2	7,30	9,79	12,12	12,13
Trimethy- lendiamin	1	10,62	14,24	4,46	5,76
	2	8,58	11,51	8,90	9,04
Tetramethy- lendiamin	1	10,86	14,56	3,53	5,05
	2	9,32	12,30	7,16	7,48
Pentamethy- lendiamin	1	11,00	14,75	3,30	4,91
	2	9,74	13,06	5,87	6,38
Propylamin	1	10,72	14,38	2,48	3,97

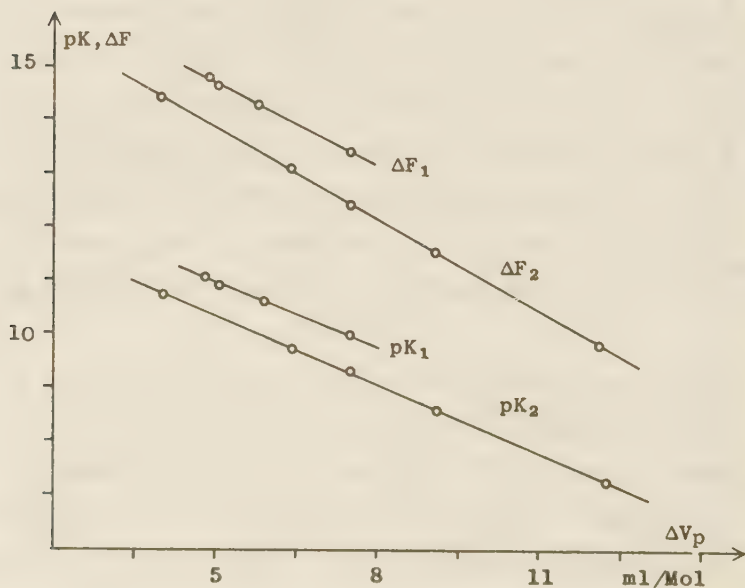


Abb. 26) Die Abhängigkeit des pK-Wertes bzw. der Änderung der freien Energie ΔF vom Protonierungsvolumen ΔV_p homologer Diamine (ΔF in kcal/Mol)

ΔF_1 und ΔF_2 bzw. pK_1 und pK_2 sind dabei, wie aus statistischen Gründen zu erwarten, um $RT \ln 4$ bzw. $\log 4$ zueinander versetzt.

Wie bei den Dicarbonsäuren ist auch bei den Diaminen das Verhältnis $d\Delta F/d\Delta V_p$ positiv und beträgt 0,506 kcal/ml. Die Änderung der freien Energie selbst ist jedoch bei den Aminen wesentlich größer als bei den entsprechenden Carbonsäuren. Daß die Protonenaffinität einer Carboxylatgruppe trotz ihrer negativen Ladung geringer ist als die einer neutralen Aminogruppe, mutet zunächst sonderbar an. Durch folgende Überlegungen läßt sich dieses Phänomen aber ohne weiteres erklären.

Drückt man ΔF durch die Änderung von innerer Energie und Entropie aus

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (23),$$

so ist eine unterschiedliche Protonenaffinität in diesen beiden Größen zu suchen. Da $-T\Delta S$ für Carbonsäuren sogar größer ist als für primäre aliphatische Amine^{9,10)}, muß der entscheidende Unterschied in der Größe ΔU liegen.

Die Änderung der inneren Energie ΔU bei konstantem Druck ist

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V. \quad (24).$$

Vergleicht man nun die Reaktionsenthalpien ΔH , so ergibt sich für primäre Amine ein Wert von ca. 13 kcal/Mol, während für Carbonsäuren $\Delta H \leq 0$ kcal/Mol ist.¹⁰⁾

Als Ursache für die große Enthalpieänderung bei der Protonierung von Aminen wird in der Literatur unter anderem

eine starke Änderung der Hydratation postuliert ^{10,47}). Wie die dilatometrischen Messungen jedoch zeigen, ist dieser 'Solvatationseffekt' weitaus geringer. Maßgebend für die Energiebilanz dürfte vielmehr sein, daß das Proton bei der Anlagerung an den Stickstoff kovalent gebunden wird, wobei ein Übergang vom sp^2 - zum energetisch günstigeren sp^3 -Hybridzustand stattfindet. In der Carboxylgruppe hingegen ist für die Bindung des Protons der ionische Anteil wesentlich größer.

Zu klären wäre schließlich noch die Frage, warum bei der Protonierung einer Aminogruppe eine Volumenabnahme zu beobachten ist. Dazu kann man folgende Überlegung anstellen:

Protonierungsreaktionen sind ganz allgemein gesehen Protonenübertragungen, d.h. das Proton wird von einem Akzeptor (in Wasser vor allem H_2O) auf z.B. eine NH_2 -Gruppe übertragen. Aufgrund der sterischen Anordnung ^{15,55}) und Größe des H_2O bzw. H_3O^+ ist bei diesem Teilchen nur eine sehr geringe Elektrostriktion zu erwarten. Bei der vergleichsweise kleineren Aminogruppe kommt es dagegen durch eine H^+ -Anlagerung zu einer elektrostriktiven Verdichtung der Hydrathülle. Die Protonierung einer Aminogruppe muß also mit einer Volumenabnahme verbunden sein.

3.3 Ampholyte

3.3,1) Aminosäuren und Peptide

Beim Vergleich der pK -Werte von Aminen mit denen von Carbonsäuren läßt sich leicht erkennen, daß die Protonenaffinität einer Aminogruppe wesentlich größer ist als die einer Carboxylatgruppe. Die dilatometrische Protonierungstitration von Aminosäureanionen mit z.B. HCl läßt also einen ausgeprägten Äquivalenzpunkt für die NH_2 -Gruppe und einen weniger ausgeprägten für die COO^- -Gruppe erwarten. Wie Abb. 27 zeigt, trifft dies auch zu, wobei die Volumenabnahme bis zum 1. Äquivalenzpunkt der Protonierung der NH_2 -Gruppe zuzuordnen ist und die Volumenzunahme bis zum 2. Äquivalenzpunkt durch die Bildung von $R-COOH$ bedingt wird. Der Vergleich mit den Titrationskurven entsprechender monofunktioneller Verbindungen wie n -Propylamin und Na -Acetat zeigt, daß die Protonierung einer Aminogruppe stets mit einer Volumenabnahme verbunden ist, die Protonierung einer Carboxylatgruppe dagegen zu einer Volumenzunahme führt.

Das unterschiedliche Protonierungsvolumen einer NH_2 - und COO^- -Gruppe hat seine Ursache darin, daß bei der Protonierung der Aminogruppe lediglich eine Ladung übertragen wird. Bei der Protonierung der Carboxylatgruppe hingegen werden zwei Ladungen kompensiert, wobei das elektrostrikative Hydratationsvolumen frei wird:

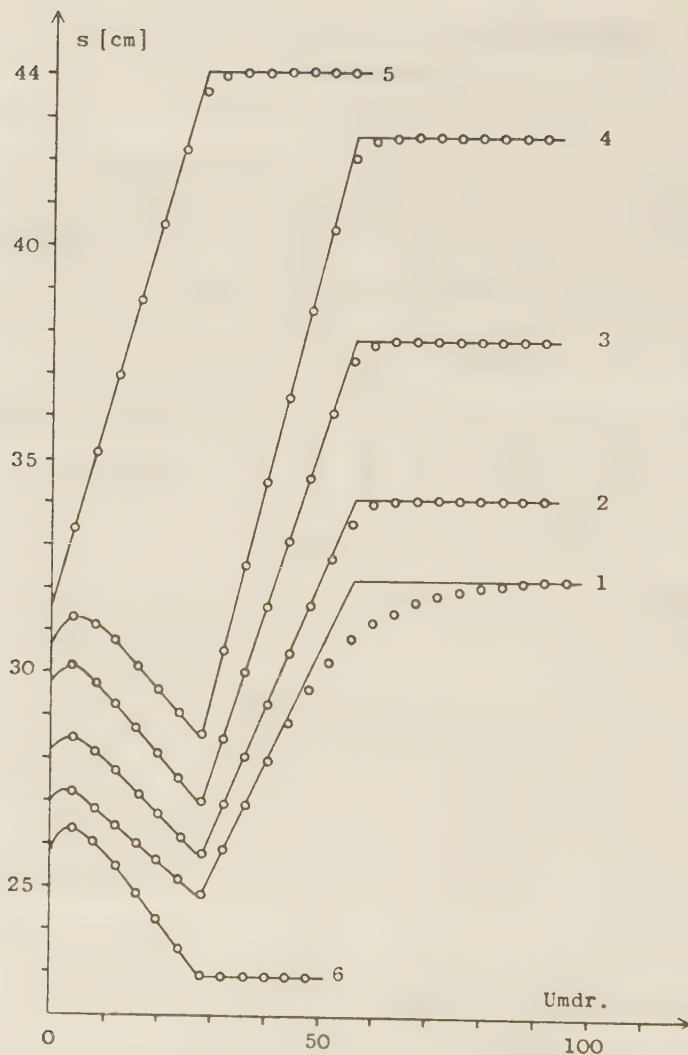


Abb. 27) Dilatometrische Protonierungstitrationen.

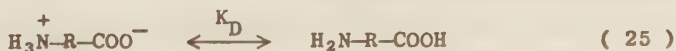
Zugabelösung: 0,2 m HCl ; Vorlage: je 23,28 ml 0,1 m Lösung von Aminoacetat (1), β -Aminopropionat (2), γ -Aminobuty-
rat (3), ϵ -Aminocapronat (4), Na-Acetat (5), Propylamin (6).



Das Reaktionsvolumen $\Delta v_{\text{NH}_2}^{\text{P}}$ ist daher relativ klein und in der Regel negativ, während $\Delta v_{\text{COO}^-}^{\text{P}}$ stets positiv und in erster Näherung proportional dem pK-Wert ist. Die homologe Reihe Glycin, β -Alanin, γ -Aminobuttersäure und ϵ -Aminocaproonsäure gibt dieses Verhalten recht deutlich wieder (Abbildung 27).

Die unterschiedliche Volumenänderung bei der Protonierung und Deprotonierung von Aminosäuren führte bereits Weber⁵³⁾ zur Bestätigung der Bredig-Bjerrumschen Zwitterionentheorie^{4,9)} heran. Wegen experimenteller Schwierigkeiten wurden jedoch volumetrische Messungen zur näheren Charakterisierung gelöster Aminosäuren seitdem nur wenig durchgeführt. Bei dem vieldiskutierten Problem, in welchem Ausmaße Aminosäuren neben der Zwitterionenform auch in der ungeladenen Form auftreten, erweist sich jedoch gerade die Dilatometrie als eine recht brauchbare Untersuchungsmethode. Das soll zunächst am Beispiel der o-, p- und m-Aminobenzoessäure dargelegt werden.

Löslichkeitsbetrachtungen sowie Messungen des dielektrischen Inkrements¹²⁾ deuten darauf hin, daß das Gleichgewicht



insbesondere für die ortho- und para-Isomeren stark nach

rechts verschoben sein muß. Der Verlauf der dilatometrischen Protonierungstitration der Aminobenzoesäureanionen (Abb. 28) läßt tatsächlich erkennen, daß dies der Fall ist: Bis zum ersten Äquivalenzpunkt werden bei den o- und p-Isomeren vornehmlich die Carboxylatgruppen protoniert, bei der m-Aminobenzoesäure hingegen die Aminogruppe.

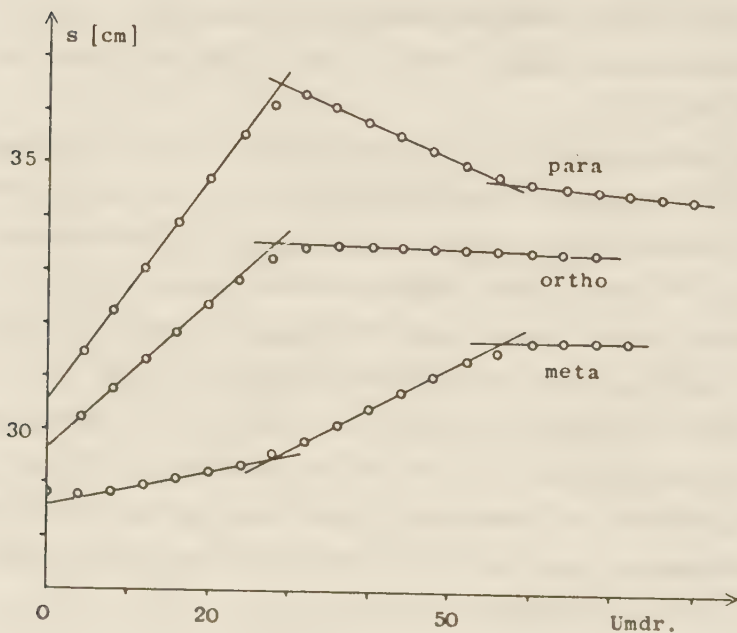


Abb. 28)

Dilatometrische Protonierungstitrationen der o-, p- und m-Aminobenzoesäureanionen.

(Vorlage jeweils 23,28 ml 0,05 m Na-Salz, titriert mit 0,1 m HCl; Kapillare V)

Auffallend ist jedoch, daß das Protonierungsvolumen des m-Aminobenzoessäureanions nicht negativ ist, sondern schwach positiv. Dies läßt sich dadurch erklären, daß während der Titration neben NH_2 -Gruppen in gewissem Umfang auch Carboxylatgruppen protoniert werden. Da nun das Protonierungsvolumen einer NH_2 -Gruppe im Gegensatz zur COO^- -Gruppe nur sehr gering vom pK-Wert abhängig ist (vgl. S. 73), läßt sich mit dem Protonierungsvolumen des Anilins ($\Delta V_p = 4,77$ ml/Mol) und den experimentellen Volumenänderungen ΔV_1 und ΔV_2 der Verteilungsquotient K_D am isoelektrischen Punkt berechnen (Tabelle 12):

$$K_D = \frac{[\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\overset{+}{\text{COO}}^-]}{[\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COOH}]} = \frac{\Delta V_2 - \Delta V_p}{\Delta V_1 - \Delta V_p}$$

Tabelle 12)

	ΔV_1	ΔV_2	$\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\overset{+}{\text{COO}}^-$	$\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COOH}$	K_D
p-Aminobenzoessäure	9,27	-2,42	14,3 %	85,7 %	0,167
o-Aminobenzoessäure	5,75	0,17	31,9 %	68,1 %	0,469
m-Aminobenzoessäure	1,57	3,52	56,7 %	43,3 %	1,308

Unter Berücksichtigung des Gleichgewichtes (25) lassen sich nun die makroskopischen, experimentell zugänglichen Dissoziationskonstanten K_1 und K_2 folgendermaßen formulieren:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\overset{+}{\text{NH}}_3\text{RCOO}^- + \text{NH}_2\text{RCOOH}]}{[\overset{+}{\text{NH}}_3\text{RCOOH}]}$$

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [NH_2RCOO^-]}{[NH_2RCOOH + {}^+NH_3RCOO^-]}$$

Mit Hilfe der dilatometrisch bestimmten Konstanten K_D ergibt sich die Möglichkeit, die 'mikroskopischen' Dissoziationskonstanten K_1' , K_2' , K_1 und K_2 zu berechnen (Tabelle 13):

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [{}^+NH_3RCOO^-]}{[{}^+NH_3RCOOH]}$$

$$K_1' = \frac{[H^+] \cdot [NH_2RCOOH]}{[{}^+NH_3RCOOH]}$$

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [NH_2RCOO^-]}{[{}^+NH_3RCOO^-]}$$

$$K_2' = \frac{[H^+] \cdot [NH_2RCOO^-]}{[NH_2RCOOH]}$$

Mit $K_D = \frac{[{}^+NH_3RCOO^-]}{[NH_2RCOOH]} = \frac{K_1}{K_2'} = \frac{K_2}{K_1'}$

und $K_1 = K_1' + K_1'$ bzw. $\frac{1}{K_2} = \frac{1}{K_2'} + \frac{1}{K_2'}$

ergibt sich:

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{K_D \cdot K_1}{K_D + 1} \\ K_1' &= \frac{K_1}{K_D + 1} \\ K_2 &= K_2 \left(1 + \frac{1}{K_D} \right) \\ K_2' &= K_2 (K_D + 1) \end{aligned}$$

Tabelle 13)

	$pK_1^{21)}$	$pK_2^{21)}$	pK_1'	pK_1'	pK_2'	pK_2'
p-Aminobenzoesäure	2,32	4,92	3,157	2,387	4,076	4,853
o-Aminobenzoesäure	2,03	4,98	2,864	2,097	4,136	4,913
m-Aminobenzoesäure	3,04	4,79	3,874	3,107	3,946	4,723

In Abb. 29 sind die Protonierungstitrationen der Na-Salze von Arginin, Methionin, Serin und Cystein aufgetragen. Da hierbei stets ein äquimolarer Überschuß an NaOH mit vorgelegt wurde, stellen die jeweiligen Kurvenverläufe bis zum 1. Äquivalenzpunkt die Protonierung von freien OH^- -Ionen dar.

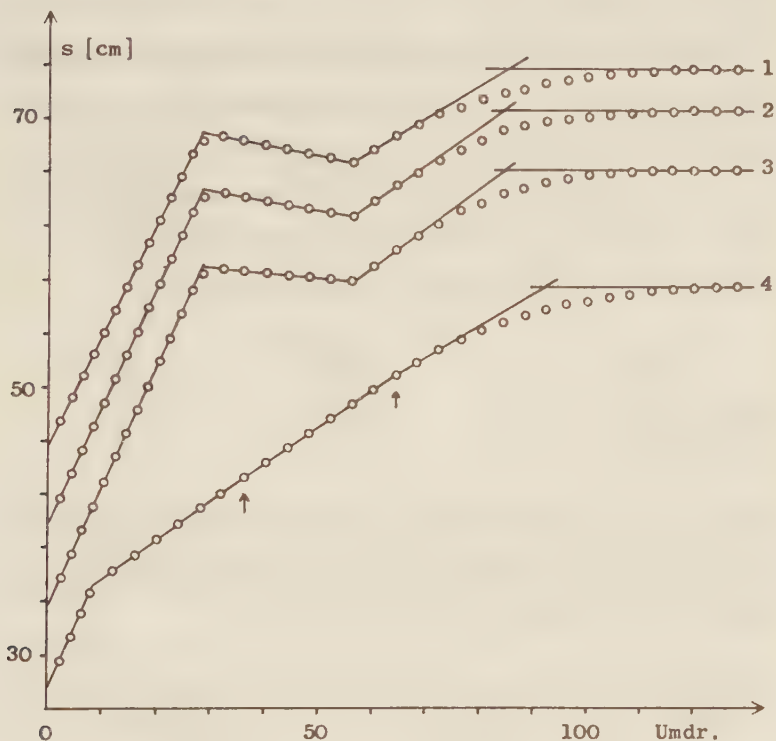
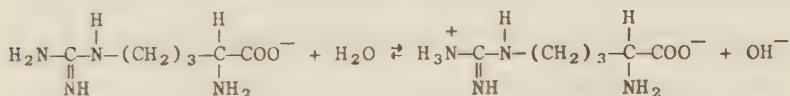


Abb. 29) Dilatometrische Protonierungstitrationen der Na-Salze von Arginin (1), Methionin (2), Serin (3) und Cystein (4). Vorlage je 23,28 ml 0,1 m (Na-Salz + NaOH), bei Kurve (4) 1/7 NaOH-Überschuß; Zugabelösung: 0,2 m HCl.

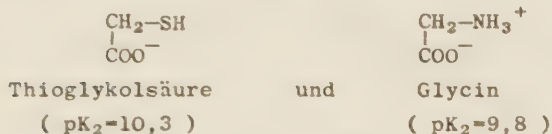
Die Guanidingruppe des Arginins liegt offensichtlich so stark hydrolysiert vor ($pK > 13$),



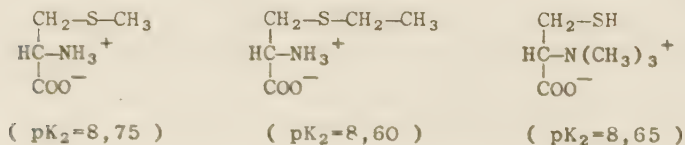
daß bei der Protonierung fast nur die Reaktion $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$ stattfindet.

Am auffälligsten ist die Protonierung des dreifach dissoziierten Cysteins. Von den makroskopischen pK -Werten 1,71, 8,33 und 10,78 ³⁾ kann man den kleinsten mit Sicherheit der Carboxylgruppe zuordnen, während die Zugehörigkeit der beiden anderen pK -Werte seit langem umstritten ist.

Ein Vergleich mit 'ähnlichen' Verbindungen wie



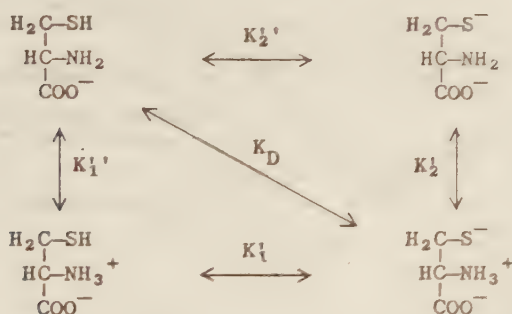
bringt hier kaum eine Lösung, da die pK -Werte sich nicht signifikant unterscheiden. Durch Alkylierung einer der funktionellen Gruppen des Cysteins ²⁰⁾



erhält man Verbindungen, bei denen die Zuordnung der pK -Werte zu den restlichen funktionellen Gruppen eindeutig möglich ist. Inwieweit aber diese Ergebnisse auf die un-

substituierten Verbindungen übertragbar sind, ist schwer abzuschätzen.

Erste Fortschritte bei der Untersuchung dieses Problems konnten mit Hilfe spektroskopischer Messungen erreicht werden ^{3,17}). Hierbei wurden die Intensitätsveränderungen der SH- und NH-Banden in Abhängigkeit vom pH ermittelt und K_D berechnet. Damit sind schließlich wiederum die mikroskopischen Konstanten K_1' , K_2' , K_1' und K_2' zugänglich:



Aus dem dilatometrischen Titrationskurvenverlauf erkennt man, daß die für Aminosäuren so charakteristische Protonierungsphase der NH_2 -Gruppe nicht auftritt. Offensichtlich verteilt sich diese fast gleichmäßig auf die erste und zweite Protonierungsstufe. Mit den volumetrischen Meßdaten ΔV_1 und ΔV_2 erhält man über K_D die mikroskopischen Konstanten (Tabelle 14). Zum Vergleich sind spektroskopische Ergebnisse angegeben.

$$K_D = \frac{\Delta V_{\text{SH}} - \Delta V_1}{\Delta V_1 - \Delta V_{\text{NH}_2}} = \frac{[\text{S-CH}_2-\overset{\text{COO}^-}{\underset{|}{\text{CH}}-\text{NH}_3^+}]}{[\text{HS-CH}_2-\overset{\text{COO}^-}{\underset{|}{\text{CH}}-\text{NH}_2}]}$$

Tabelle 14)

	dilatomet.	UV-Spekttr. 3)	Raman 17)
K_D	0,931	0,5	~ 1
pK_1'	8,647	8,53	
pK_1''	8,616	8,86	
pK_2'	10,463	10,36	
pK_2''	10,494	10,03	

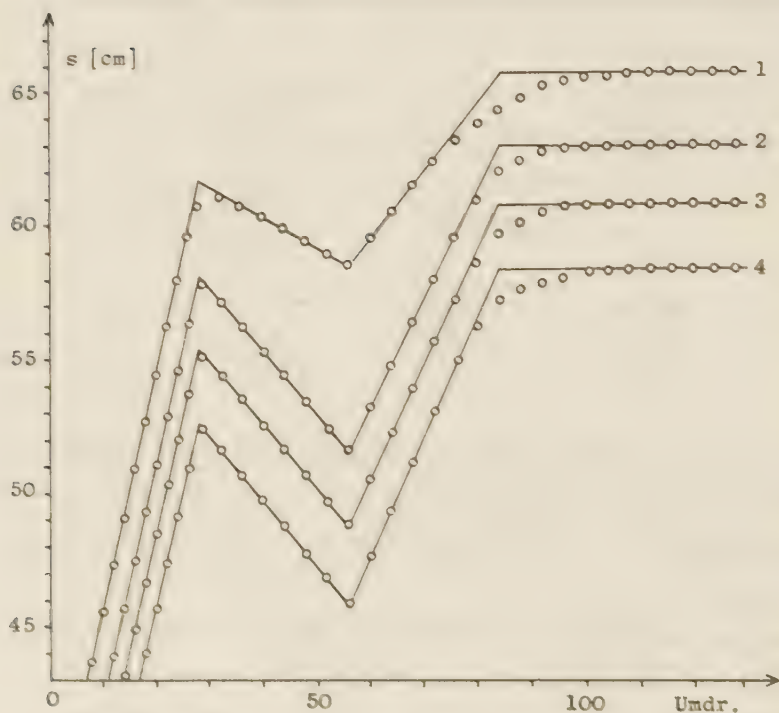


Abb. 30) Dilatometrische Protonierungstitrationen der Na-Salze homologer Peptide.

Vorlage je 23,28 ml 0,1 m Glycin (1), Diglycin (2), Triglycin (3) und Tetraglycin (4), bei einem Überschuß an NaOH; Zugabelösung: 0,2 m HCl; Kapillare Σ .

Die in Abb. 30 dargestellten Titrationskurven von Peptiden – wiederum mit einem Überschuß an NaOH vorgelegt – verlaufen im Prinzip wie die der Aminosäuren. Mit zunehmendem Abstand der funktionellen Gruppen bilden sich die spezifischen Protonierungsvolumina immer besser aus. Dabei ist der Äquivalenzpunkt für die NH_2 -Gruppe scharf ausgeprägt, so daß die dilatometrische Indikation besonders gut zur quantitativen Analyse dieser Verbindungen herangezogen werden kann.

Aus dem gekrümmten Teil in den Titrationskurven lassen sich schließlich auch auf dilatometrischem Wege Dissoziationskonstanten berechnen.

3.3,2) Chelatbildner

Von den zahlreichen Chelatbildnern stellen die Aminopolycarbonsäuren und ihre Derivate ('Komplexone') die wichtigsten Vertreter dar. Aufgrund ihrer Eigenschaft, mit fast allen Metallionen stabile innere Komplexe zu bilden, spielen diese Verbindungen vor allem in der analytischen Praxis eine große Rolle (Komplexometrie ⁴⁴⁾). Dabei verwendet man stets deprotonierte Komplexone, weil diese nicht nur besser löslich sind, sondern auch die stabileren Metallkomplexe ergeben. Neben der Tatsache, daß die Komplexstabilität vom Deprotonierungsgrad des Chelatbildners abhängig ist ⁴⁴⁾, sei hier noch ein weiteres interessantes Phänomen erwähnt.

Mehrere Autoren stellten nämlich fest, daß der pK_S -Wert der 'letzten' Dissoziationsstufe der Komplexe in einem linearen Verhältnis zur Stabilitätskonstante (pK_{Me}) des entsprechenden Metallkomplexes steht ⁵⁰⁾. Es existiert also offensichtlich ein Zusammenhang zwischen Protonenaffinität und Komplexbildungstendenz. In letzter Konsequenz bedeutet das aber, daß die Bindungsverhältnisse eines Protons an den Chelatbildner ähnlich sein müssen wie die eines 'harten' Metallkations. Dem Begriff des 'Protonenchelats' dürfte daher mehr Bedeutung zukommen als es bisher der Fall war ⁵⁰⁾.

Bei den Aminosäuren (S. 81) wurde bereits gezeigt, daß es mit Hilfe dilatometrischer Titrationsmöglichkeiten möglich ist zu unterscheiden, ob ein Proton an eine Amin- oder an eine Carboxylatgruppe gebunden wird. Weiterhin ergab sich z.B. bei den Dicarbonsäuren (S. 65), daß zwei direkt benachbarte Carboxylatgruppen gemeinsam ein Proton besonders stark binden. Auf die Theorie der Komplexbindung übertragen entspricht diese Erscheinung bereits einem 'Chelateffekt' bzw. der Bildung eines Protonenchelates. Bei den Aminopolycarbonsäuren sind nun die nukleophilen Eigenschaften von Amingruppen mit denen benachbarter Carboxylatgruppen kombiniert. Mittels dilatometrischer Titrationsmöglichkeiten läßt sich der jeweilige Einfluß dieser Gruppen auf die Protonenaffinität (bzw. Komplexstabilität) zumindestens teilweise differenzieren. Als Beispiele von Chelatbildnern werden die folgenden Prototypen dilatometrisch vermessen,

Iminodiessigsäure, Nitilotriessigsäure und Äthylendiamin-tetraessigsäure *).

a) Die Protonierung des Iminodinatriumacetats

Titriert man eine 0,1 m Na₂IDA mit 0,2 m HCl, so läßt sich aus dem Verlauf der Titrationskurve (Abb. 31, Kurve 1) zunächst folgende Abschätzung treffen:

Bis zum 1. Äquivalenzpunkt wird vornehmlich die Imino-
gruppe protoniert und anschließend (bis zum 2. und 3.
Äquivalenzpunkt) die beiden Carboxylatgruppen. Prinzipi-
ell entspricht der Kurvenverlauf also dem einer α-Amino-
säure, wenn man nur die ersten zwei Protonierungsstufen
zum Vergleich heranzieht (Abb. 31, Kurve 2).

Während aber das Protonierungsgleichgewicht beim Glycin



praktisch vollständig nach links verschoben ist, scheint
das beim einfach protonierten Iminodiacetat nicht der
Fall zu sein.



*) Folgende Abkürzungen werden verwendet: IDE = Iminodi-
essigsäure, Na₂IDA = Iminodinatriumacetat, TMA- = Tetra-
methyllumonium-, NTE = Nitilotriessigsäure, NTA = Nitri-
lotriacetat, ADTA = Äthylendiamintetraacetat

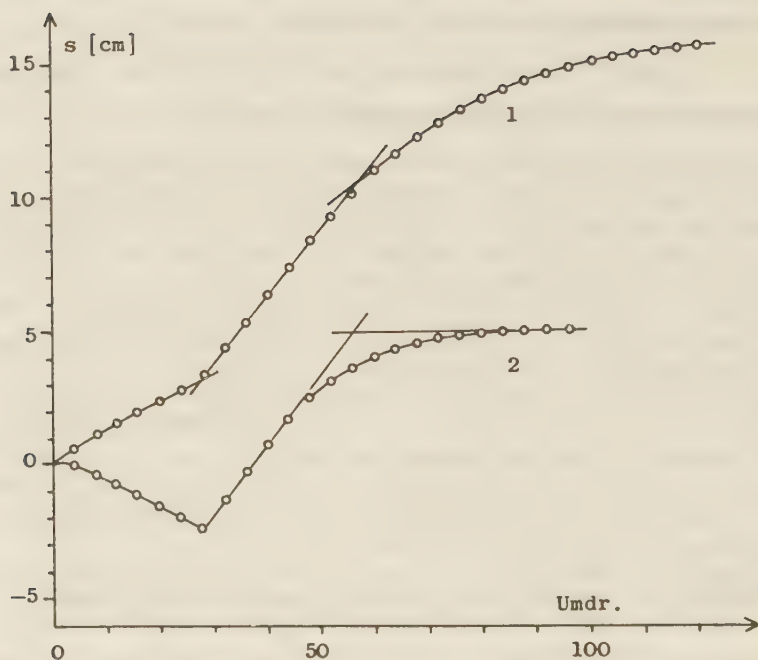


Abb. 31) Dilatometrische Titrationskurven

(1) 23,28 ml 0,1 m Na_2IDA + 0,2 m HCl

(2) 23,28 ml 0,1 m Na-Glycinat + 0,2 m HCl

Hier ist die Betainform zwar noch dominierend, jedoch macht sich die erhöhte Protonenaffinität der zwei benachbarten COO^- -Gruppen schon bemerkbar. Aufgrund der ungünstigen Ladungsverteilung würde die ausschließliche Protonierung der Iminogruppe – im Gegensatz zum Glycin – nur zu einer geringfügigen Annäherung an die energiegünstigere sp^3 -Hybridisierung führen. Neben der elektrostatischen

Abstoßung der Acetatgruppen bedingt auch deren räumliche Ausdehnung eine Aufweitung des Tetraederwinkels. Aus sterischen Gründen muß also die Protonierbarkeit des Stickstoffes herabgesetzt sein.

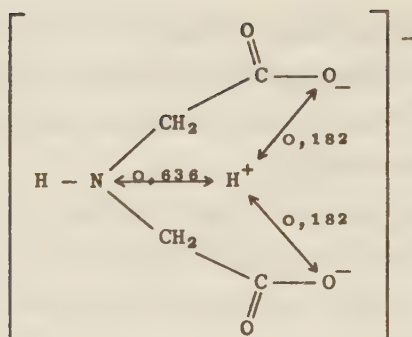
Unter der Annahme, daß die Volumenänderung (ΔV_{NH_2}) bei der Protonierung der Aminogruppe im Glycinat und Iminodiacetat gleich ist, läßt sich aus den dilatometrischen Meßdaten die Gleichgewichtskonstante K_D berechnen:

$$K_D = \frac{[\text{H}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2]}{[\text{HOOCCH}_2\text{NHCH}_2\text{COO}^-]}$$

$$K_D = \frac{\Delta V_2 - \Delta V_{\text{NH}_2}}{\Delta V_1 - \Delta V_{\text{NH}_2}}$$

$$K_D = \frac{5,68 + 2,49}{2,18 + 2,49} = 1,749$$

ΔV_1 und ΔV_2 sind hierbei die Volumenänderungen (auf 1 Mol bezogen) bis zum 1. bzw. 2. Äquivalenzpunkt, wobei die Hydrolyse selbstverständlich berücksichtigt ist. Aus der Gleichgewichtskonstante K_D ergibt sich, daß im einfach protonierten Iminodiacetat der Stickstoff zu 63,6 % und die Carboxylatgruppierung zu 36,4 % protoniert ist. Die relative Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Protons innerhalb des Chelatsystems läßt sich somit durch eine 'dreigablige' Wasserstoffbrücke (trifurcated H-bond) veranschaulichen:



In der Literatur ist für die Dissoziationskonstante der 'letzten' Stufe ein pK-Wert von 9,65^{37,44)} angegeben. Diese makroskopische Konstante allein der Amingruppe zuzuschreiben kann nur eine grobe Näherung sein: Der makroskopische pK-Wert beinhaltet vielmehr die Protonenaffinität des gesamten Chelatbildners.

b) Die Protonierung des Nitrilotriacetats

Nitrilotriacetat ist bekanntlich ein wesentlich stärkerer Komplexbildner als das Iminodiacetat. Bei der dilatometrischen Bestimmung der Protonierungsvolumina des NTA ist also darauf zu achten, daß die Titration in Abwesenheit von Metallionen durchgeführt wird, da sonst zusätzlich eine Dekomplexierung eintritt. In der Praxis geht man deshalb am besten vom Tri-Tetramethylammoniumsalz der Nitrilotriessigsäure aus, da das TMA-Ion sicherlich nicht komplex gebunden wird. Wie entscheidend eine Dekomplexierung die Volumenänderung bei Protonierungsreaktionen beeinflusst

sen kann, zeigt Abb. 32. Hier sind die dilatometrischen Titrationen von 0,02 m Mg-, Na- und TMA-Salzen der NTE mit 0,04 m HCl wiedergegeben.

Während die Titrationskurven bis zum 1. Äquivalenzpunkt sehr unterschiedlich verlaufen, erhält man nach der Zugabe von mehr als einem Säureäquivalent jeweils den gleichen Kurvenverlauf. Offensichtlich genügt bereits die Anlagerung eines Protons, um den Mg- bzw. Na-Komplex zu zerstören ($pK_{\text{HNTA}} = 9,73 > pK_{\text{MgNTA}} > pK_{\text{NaNTA}}$). Nach der Dekomplexierung spielen sich dann bei weiterer HCl-Zugabe nur noch Protonierungsreaktionen ab.

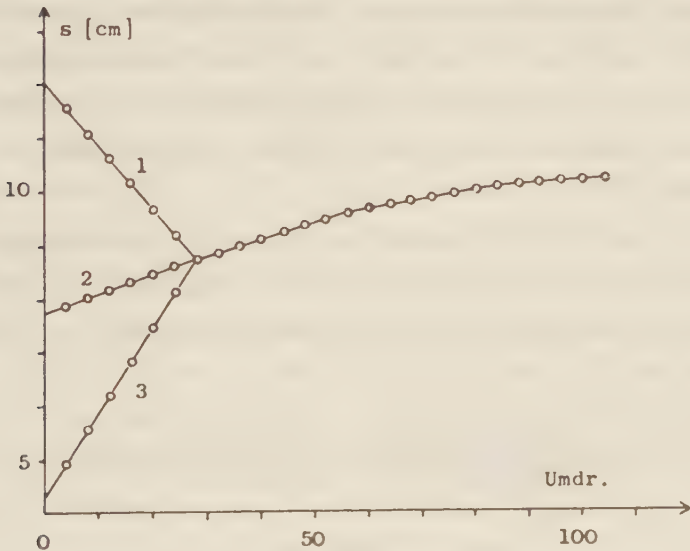


Abb. 32) Dilatometrische Protonierungstitrationen.

23,28 ml 0,02 m ($\text{MgCl} + \text{N}(\text{CH}_2\text{COOTMA})_3$) + 0,04 m HCl (1),

23,28 ml 0,02 m ($\text{NaCl} + \text{N}(\text{CH}_2\text{COOTMA})_3$) + 0,04 m HCl (2),

23,28 ml 0,02 m $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOTMA})_3$ + 0,04 m HCl (3).

Unter Berücksichtigung der Hydrolyse ergibt sich für die 1. Protonierungsstufe des NTA eine molare Volumenänderung von 17,46 ml/Mol. Diese erhebliche Dilatation läßt sich nur darauf zurückführen, daß das folgende Protonierungs-gleichgewicht



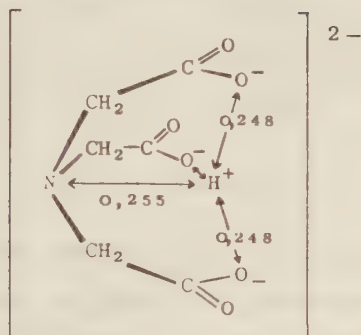
stark nach rechts verschoben ist. Die Ausbildung der tetraedrischen Betainstruktur ist auch unwahrscheinlich, da nicht nur die sterische Behinderung der Liganden, sondern auch deren elektrostatische Abstoßung als sehr beträchtlich angenommen werden muß. Die flache pyramidale Struktur des Protonenchelats hingegen dürfte sowohl in sterischer als auch in elektrostatischer Hinsicht stabiler sein.

Mit einer Volumenänderung für die zweite Protonierungsstufe von $\Delta V_2 = 4,33$ ml/Mol läßt sich – analog wie bei der Iminodiessigsäure – die Gleichgewichtskonstante K_D berechnen:

$$K_D = \frac{[\text{H}^+\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_3]}{[\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_3\text{H}^+]} = \frac{4,33 + 2,49}{17,46 + 2,49} = 0,342$$

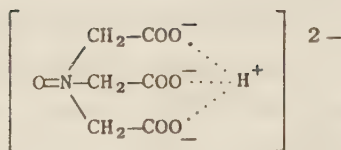
Der Protonierungsanteil des Stickstoffes beträgt hier nur 25,5 %, während sich für die Liganden ein gemeinsamer Anteil von 74,5 % ergibt. Der Protonenchelat ist somit fol-

gendermaßen zu formulieren:



Die Zahlenwerte sollen wiederum lediglich die relative Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Protons an den basischen Gruppen des Chelatbildners wiedergeben.

Die erhöhte Komplexbildungsfähigkeit des NTA gegenüber dem IDA ist somit nicht allein auf das Auftreten einer zusätzlichen Koordinationsstelle zurückzuführen, sondern vielmehr auch darauf, daß durch verstärkte Wechselwirkungen der Liganden deren nukleophilen Eigenschaften gesteigert werden. Dabei liegt die funktionelle Bedeutung des Stickstoffes im Chelatbildner nicht nur darin, selbst basisch zu sein, sondern durch Verkleinerung der Bindungswinkel die Liganden einander näherzubringen, so daß sich ihre Wirkungsbereiche überlappen. Ein anschauliches Beispiel, bei dem die Basizitätserhöhung der Liganden ausschließlich strukturbedingt ist, stellt das Trianion des Nitrilotriessigsäure-N-oxids dar. In dieser Verbindung sind die Valenzen des Stickstoffes abgesättigt, so daß die hohe Protonenaffinität nur der Carboxylatgruppierung zuzuschreiben ist.



(pK = 7,89)

Für das H(NTA) folgt daraus, daß die Existenz eines Protonenchelates bzw. einer mehrfach gegabelten Wasserstoffbrücke zu Recht angenommen werden muß. Damit wird auch verständlich, warum die Anlagerung eines zweiten und dritten Protons an das Nitrilotriacetat nur im geringen Maße erfolgt (pK₂ = 2,49 , pK₃ = 1,89). Entsprechend niedrig liegen auch die Protonierungsvolumina (ΔV₂ = 4,33 ml Mol, ΔV₃ = 2,1 ml/Mol).

c) Die Protonierung des Äthylendiamintetraacetats

Titriert man eine 0,02 m (TM₄)₄EDTA mit 0,04 m HCl und bestimmt dilatometrisch die auftretende Volumenänderung, dann erhält man eine Titrationskurve, die sich aus fünf linearen Abschnitten zusammensetzt und damit insgesamt vier Knickpunkte aufweist (Abb. 33).

Berechnet man aus den Meßdaten die molaren Volumenänderungen für die einzelnen Protonierungsschritte, so ergeben sich folgende Werte:

$$\Delta V_1 = 17,50 \text{ ml/Mol}$$

$$\Delta V_2 = 5,42 \text{ ml/Mol}$$

$$\Delta V_3 = 9,58 \text{ ml/Mol}$$

$$\Delta V_4 = 6,25 \text{ ml/Mol}$$

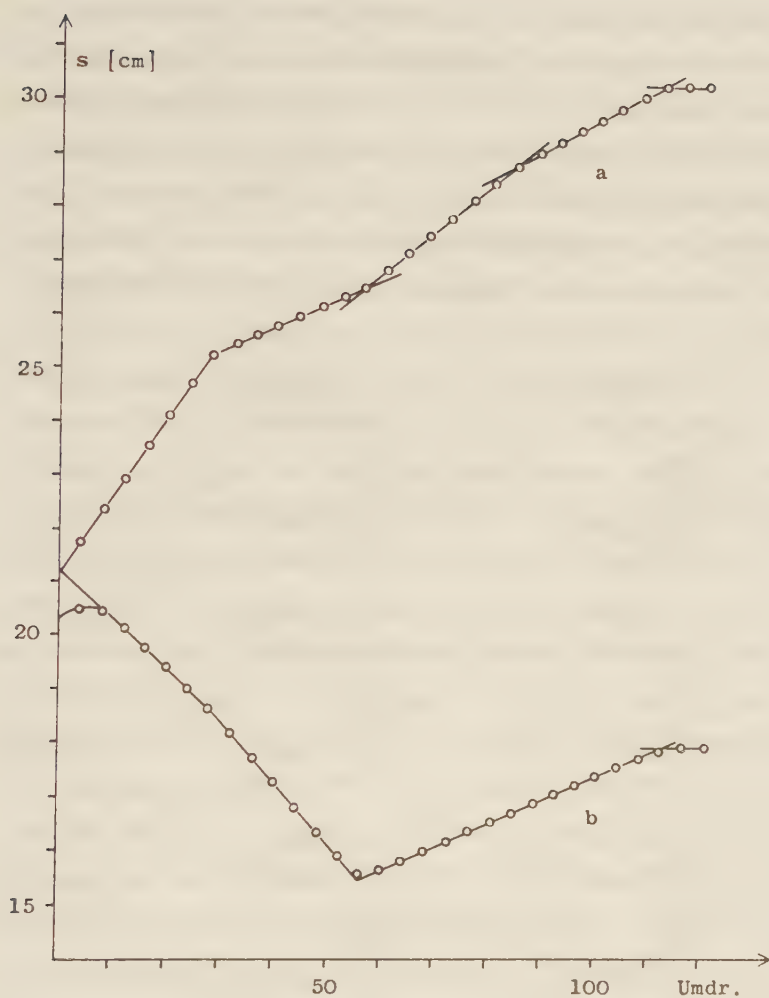


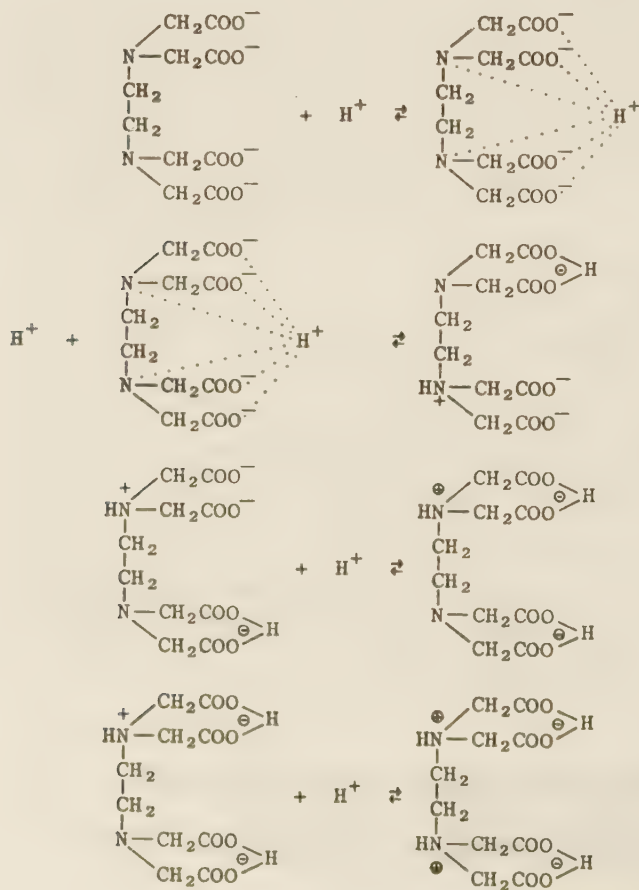
Abb. 33)

Dilatometrische Protonierungstitrationen von ADTA

a) 23,28 ml 0,02 m $(\text{TMA})_4\text{ADTA}$ + 0,04 m HCl

b) 23,28 ml 0,02 m $\text{Sr}(\text{TMA})_2\text{ADTA}$ + 0,04 m HCl

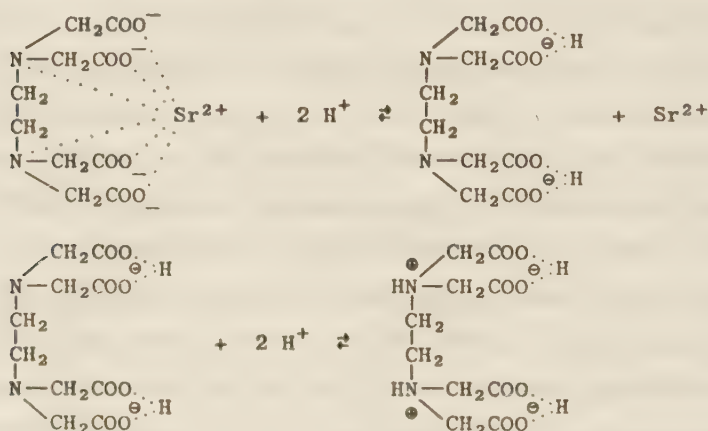
Die Volumenänderung ΔV_1 fällt dabei ähnlich groß aus wie beim Nitrilotriacetat. Die Bildung des ADTA-Protonencomplexs muß demnach ebenfalls mit einer starken Hydratationsänderung der Carboxylatgruppen verbunden sein. Auch für die dritte Protonierungsstufe ist eine überwiegende H^+ -Anlagerung an Carboxylatgruppen anzunehmen ($\Delta V_3 > \Delta V_2$), so daß sich in erster Näherung folgendes Reaktionsschema ergibt:



Geht man bei der Verdrängungstiteration nicht von dem reinen Tetramethylammoniumsalz der ADTE aus, sondern legt z.B. den Sr-Chelatkomplex vor, dann erhält man eine Titrationskurve (Abb. 33), die sich aus zwei linearen Kurven-
ästen sowie einem Kurventeil, welcher durch die Ausfällung reiner ADTE hervorgerufen wird, zusammensetzt. Die Auswertung dieses Kurvenverlaufes ergibt, daß der erste Knickpunkt nach Zugabe von zwei Säureäquivalenten, die zweite Diskontinuität nach Zugabe von insgesamt vier Säureäquivalenten auftritt. Aus der starken Volumenabnahme während des ersten Kurvenabschnittes muß man folgern, daß eine Protonierung des Chelatkomplexes zu seiner Zerstörung führt. Der Abschluß dieser Reaktion nach Zugabe von insgesamt zwei Säureäquivalenten, läßt dabei erkennen, daß offensichtlich erst die zweifache Protonierung den Komplex vollständig zerstört. Das ist an und für sich auch nicht ungewöhnlich, da die Existenz der Hydrogenkomplexe HMeADTA seit langem bekannt ist ^{37,44}). Auffällig ist jedoch, daß nach der Dekomplexierung die Titrationskurve bis zur Ausfällung kontinuierlich ansteigt ($\Delta V_{34}^{Sr} = 5,92 \text{ ml/Mol}$). Der Protonierungsmechanismus muß also anders verlaufen als beim reinen ADTA. Vergleicht man nun ΔV_{34}^{Sr} mit den Volumenänderungen bei der Protonierung des reinen $(TMA)_4ADTA$, so zeigt sich, daß eine Übereinstimmung näherungsweise nur mit ΔV_2 und ΔV_4 zu finden ist. Daraus folgt einerseits, daß nach einer Dekomplexierung die Protonenanlagerung über die Stickstoffatome erfolgt, andererseits, daß die Zerstörung des Metallkomplexes ausschließlich über die Anlagerung

zweier Protonen an die Carboxylatgruppen abläuft. Das ist auch ganz verständlich, da die freien Elektronenpaare der N-Atome zum Zentralatom gerichtet sind und damit nur die freien Elektronenpaare der O-Atome in den Carboxylatgruppen Angriffspunkte der Protonen sein können.

Somit ergibt sich für die Protonierung eines ADTA-Komplexes folgender Mechanismus:



Interessant bei diesem Reaktionsablauf ist dabei die Tatsache, daß die von Chapman ¹¹⁾ für die reine ADTE angegebene Struktur des sekundären Säureanions in Wirklichkeit nur über die Protonierung eines Metall-Chelatkomplexes auftritt. Chapmans Argument, daß bei dem sekundären Säureanion der reinen ADTE die Existenz eines doppelten Betains – wegen der gegenseitigen Abstoßung der relativ benachbarten positiven Ladungen – unwahrscheinlich ist, läßt sich mit Hilfe der dilatometrischen Titration von Äthylendiamin mit HCl leicht entkräften, da hier das Auf-

treten einer solchen Konstellation eindeutig nachgewiesen werden kann (Abb. 25).

d) Die Bestimmung von Hydrathüllenvolumina

Geht man davon aus, daß durch den komplexen Einbau von Kationen in ein Chelatsystem diese Kationen ihre Hydrathülle verlieren, das Volumen des Chelatsystems sich aber durch den eigentlichen Einbau nur unwesentlich ändert, dann sollte die bei dieser Reaktion auftretende Volumenänderung dem Hydrathüllenvolumen der Kationen entsprechen, sofern die Volumenänderung durch die gleichzeitig bedingte Ladungsänderung des Chelatsystems berücksichtigt wird. Damit wäre man in die Lage versetzt, für eine große Zahl von Kationen durch eine einzige, einfache Titration das Hydrathüllenvolumen, und damit über die bekannten Kristallvolumen auch das Ionenvolumen zu bestimmen. Tatsächlich läßt sich aber dieser 'Ladungseffekt' für das Chelatsystem nicht experimentell bestimmen, doch kann man in erster Näherung diesen Volumeneffekt der Volumenänderung bei der Protonierung der letzten Stufe der ÄDTA ($\Delta V_4 = 6,25 \text{ ml/Mol}$) gleichsetzen.

In Abb. 34 sind die dilatometrischen Neutralisationstitrationen 0,1 m Lösungen der Di-Alkalisalze der ÄDTE mit 0,2 m Lösungen des entsprechenden Kationenhydroxides wiedergegeben.

Während die Titrationskurven bis zum 1. Äquivalenzpunkt nahezu identisch verlaufen, treten bei der Zugabe des

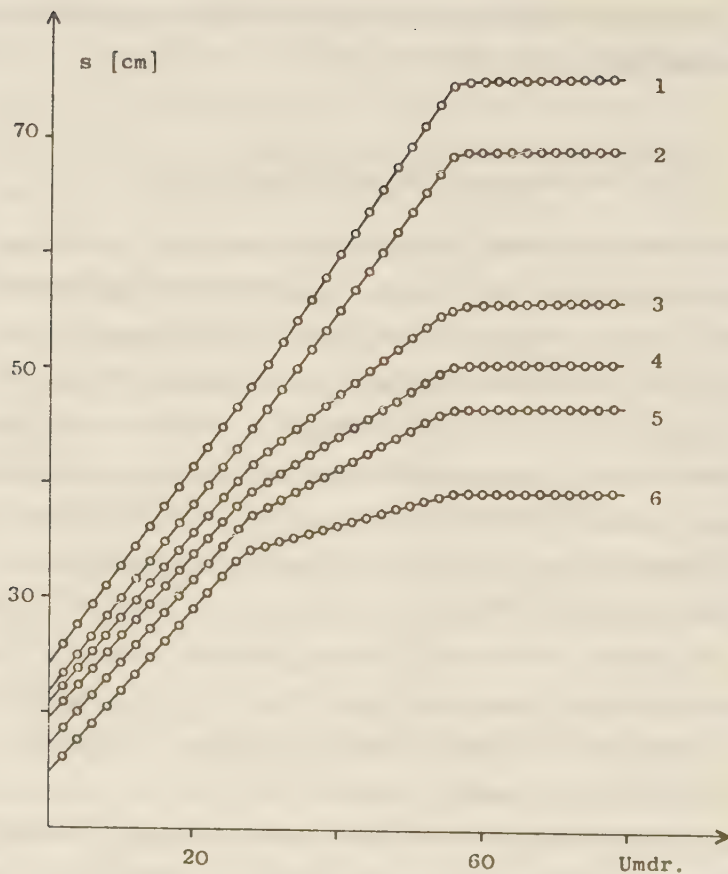


Abb. 34) Dilatometrische Neutralisationstitrationen.

Vorlage: je 23,28 ml 0,1 m $H_2(ADTA)$ -Salz

- | | | | |
|----|--------------------------|---|-----------------|
| 1) | 0,1 m $Li_2H_2(ADTA)$ | + | 0,2 m LiOH |
| 2) | 0,1 m $Na_2H_2(ADTA)$ | + | 0,2 m NaOH |
| 3) | 0,1 m $K_2H_2(ADTA)$ | + | 0,2 m KOH |
| 4) | 0,1 m $Rb_2H_2(ADTA)$ | + | 0,2 m RbOH |
| 5) | 0,1 m $Cs_2H_2(ADTA)$ | + | 0,2 m CsOH |
| 6) | 0,1 m $(TMA)_2H_2(ADTA)$ | + | 0,2 m $(TMA)OH$ |

zweiten Basenäquivalentes ganz erhebliche Unterschiede im Reaktionsvolumen auf. Geht man davon aus, daß die Volumenänderung für die jeweilige Neutralisationsreaktion weitgehend unabhängig vom verwendeten Kation ist, dann zeigt der unterschiedliche Kurvenverlauf eine zur Neutralisation zusätzliche Reaktion an, nämlich im wesentlichen den komplexen Einbau der Alkaliionen. Dieser Einbau in das Chelatsystem läuft offensichtlich mit der vollständigen Deprotonierung der ADTE, d.h. der Bildung des formal vierfach negativ geladenen ADTA, einher *). Da sich nun das eigentliche Neutralisationsvolumen aus der Titrationskurve 6 nach Abb. 34 ergibt, läßt sich das Reaktionsvolumen für den komplexen Einbau der Alkaliionen in das Chelatsystem ($\Delta V_{\text{Komp.}}$) bzw. das Hydrathüllenvolumen (ΔV_{HH}) der Metallionen berechnen (Tabelle 15).

Tabelle 15)

	Li	Na	K	Rb	Cs
$\Delta V_{\text{Komp.}}$ [ml/Mol]	18,33	15,83	7,80	5,10	3,50
ΔV_{HH} [ml/Mol] (dilatometr.)	-12,08	-9,58	-1,55	1,15	2,75
ΔV_{HH} [ml/Mol] (Ultraschall)	-11,7	-9,5	-2,5	0,8	3,3

*) Während der Titration liegen die Alkaliionen stets in einem großen Überschuß vor, so daß man auch eine vollständige Komplexbildung annehmen kann.

Diese Werte stimmen relativ gut mit den Ergebnissen überein, die mit Hilfe der Ultraschall-Methode ermittelt wurden ⁶⁷⁾. Für das Ionenvolumen V_1 liefern die dilatometrischen Titrationen unter Zugrundelegung der Paulingschen Kristallradien ³⁶⁾ folgende Werte:

	Li	Na	K	Rb	Cs
V_{Kristall} [ml Mol]	0,5	2,1	5,9	8,2	12,2
V_1 [ml Mol]	-11,55	-7,48	4,35	9,35	14,95

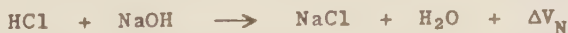
4) Zusammenfassung

In dieser Arbeit sollte untersucht werden, inwieweit die Volumenänderung bei dilatometrischen Säure-Base-Titratio-
nen von den physikalisch-chemischen Eigenschaften des
Säure-Base-Systems abhängig ist. Insbesondere galt es, den
Zusammenhang zwischen der auftretenden Volumenänderung
und der Konzentration, der Struktur und der Azidität bzw.
Basizität der Reaktanden zu bestimmen.

Um das Reaktionsvolumen nicht nur qualitativ erfassen zu
können, wurde zunächst die Meßgenauigkeit der Dilatometer
verbessert (Weiterentwicklung des Zweikammerdilatometers,
Neuentwicklung des Dreikammerdilatometers) und die Bedin-
gungen zur quantitativen Auswertung dilatometrischer Ti -
trationskurven ausgearbeitet (z.B. Ausschaltung von Ver-
dünnungseffekten durch Berücksichtigung der Ionenstärke).

Anhand zahlreicher Titrationsen unterschiedlich starker
Säuren und Basen wurden dann die molaren Volumenänderun -
gen bestimmt und wichtige Korrelationen wie $\Delta V = f(c)$,
 $\Delta V = f(pK)$ und $\Delta V = f(\Delta F)$ ermittelt.

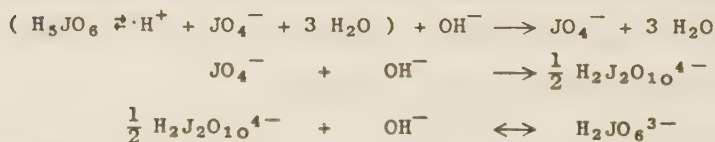
Für die Reaktion einer s t a r k e n S ä u r e mit ei-
ner s t a r k e n B a s e konnte am Beispiel



erstmalig die Konzentrationsabhängigkeit des Neutralisa -
tionsvolumens (ΔV_N) durch d i r e k t e Messungen be-

stimmt werden. Dabei zeigte sich, daß das herkömmliche Verfahren (lineare Kombination der scheinbaren Molvolumina von HCl , NaOH und NaCl) im Gegensatz zu dieser direkten Methode nicht nur experimentell wesentlich aufwendiger, sondern durch Summation von Meßfehlern auch entsprechend ungenauer ist. Der auf $c = 0$ extrapolierte ΔV_N -Wert ergibt das Ionisationsvolumen des Wassers zu 21,96 ml/Mol bei 20°C .

Bei den mehrbasischen Säuren H_2SO_4 , H_3PO_4 und H_5JO_6 ergaben die dilatometrischen Neutralisationstitrations, daß sich lediglich die Schwefelsäure als eine 'normale' mehrbasische Säure verhält. Die Neutralisation der Phosphorsäure hingegen verläuft unter teilweiser Bildung von dimeren Säureanionen, insbesondere $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_8^{3-}$ und $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8^{4-}$. Aus den volumetrischen Meßdaten der Reaktion zwischen H_5JO_6 und NaOH konnte schließlich gezeigt werden, daß Perjodsäure über einen außergewöhnlichen Drei-Stufen-Prozeß 'neutralisiert' wird:



Die Auswertung der Titrationskurven schwacher und mittelstarker Säuren und Basen ergab, daß sich auf dilatometrischem Wege Gleichgewichtskonstanten bestimmen lassen. An mehreren Beispielen (Ha -

logenessigsäuren, Aminen) wurde gezeigt, daß diese neue Bestimmungsmethode den bisher bekannten physikalisch - chemischen Verfahren nicht nur ebenbürtig ist, sondern auch überlegen sein kann, wenn es insbesondere gilt, größere Dissoziationskonstanten zu bestimmen.

Ein wesentlicher Teil der Arbeit war der Untersuchung bifunktioneller Verbindungen gewidmet. So ließ sich z.B. bei den Homologen der D i c a r b o n s ä u r e n und D i a m i n e n feststellen, daß sich mit abnehmender Entfernung der funktionellen Gruppen die Protonierungsvolumina gesetzmäßig ändern. Für beide Verbindungsklassen wurden lineare Beziehungen zwischen der Volumenänderung und der freien Energie der Dissoziation gefunden. Der Proportionalitätsfaktor entspricht dabei der Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des Wassers ($d \ln D / dp = 0,50 \text{ [Kcal/cm}^3 \text{] }$).

In auffallender, jedoch charakteristischer Weise unterscheiden sich die Titrationskurven der Fumarsäure und der isomeren Maleinsäure. Die große Volumenänderung bei der Protonierung der zwei direkt benachbarten Carboxylatgruppen in cis-Stellung läßt auf einen besonderen Bindungsmechanismus des Protons im Maleinsäureanion schließen (stabilisierte H-Brücke, Protonenchelat). Analoge Verhältnisse ergaben sich aus den Titrationskurven für die einfach ionisierten Anionen der Oxalsäure und Malonsäure.

Schließlich konnte ein wichtiger Beitrag zur Untersuchung von A m i n o s ä u r e n bzw. Aminopolycarbonsäuren

geleistet werden. Ausgangspunkt war die Tatsache, daß sich die dilatometrisch erfaßbaren Volumenänderungen bei Protonierungsreaktionen unterschiedlicher Protonenakzeptoren (z.B. Amino-, Carboxylat- und Mercaptidgruppen) wesentlich und damit charakteristisch unterscheiden. So ließ sich für o-, m- und p-Aminobenzoesäure, Cystein, Nitrilotriacetat und ÄDTA der bisher umstrittene Protonierungsmechanismus eindeutig klären. Durch quantitative Auswertung der Titrationskurven wurde hierbei der Verteilungsquotient

$$K_D = \frac{[H_3N^+-R-COO^-]}{[H_2N-R-COOH]}$$

bestimmt. Dadurch werden auch die 'mikroskopischen' Dissoziationskonstanten zugänglich.

Eine zusätzliche Anwendung dilatometrischer Titrationsen ergab sich bei der Untersuchung von Komplexbildungsreaktionen zwischen ÄDTA und Metallionen. Die quantitative Auswertung der Titrationskurven zeigte, daß hierbei die direkte Bestimmung der Hydratvolumina der Metallionen möglich ist. Diese Methode liefert nicht wie andere Verfahren nur einen gewissen Teil der Solvationssphäre, sondern die gesamte Hydrathülle.

Die bisherigen Ergebnisse dilatometrischer Messungen zeigen, daß nicht nur chemische Reaktionen bezüglich Endpunkt und Reaktionsablauf indiziert werden können, sondern auch detaillierte Aussagen über den Zustand von Ionen in Lösung möglich sind. Damit ist der Anwendungsbereich dilatome -

trischer Messungen schon heute wesentlich größer als der anderer physikalisch-chemischer Verfahren. In Zukunft wird die Dilatometrie sicherlich noch an Bedeutung gewinnen.

5) Literaturverzeichnis

- 1) Adams, E.Q.: J. Am. Chem. Soc. 38, 1503 (1916)
- 2) Alner, D. J., Landsbury, R. C., Smeeth, A. G.:
J. Chem. Soc. 417 (1968)
- 3) Benesch, R. E., Benesch, R.:
J. Am. Chem. Soc. 77, 5877 (1955)
- 4) Bjerrum, N.: Z. physik. Chem. 104, 147 (1923)
- 5) Bjerrum, N.: Z. physik. Chem. 106, 219 (1923)
- 6) Bjerrum, N.: Medd. Danske Selsk. 22, Nr. 18, 1 (1946)
- 7) Bodanszky, A., Kauzmann, W.:
J. Phys. Chem. 66, 177 (1962)
- 8) Borsook, H., Ellis, E. L., Huffmann, H. M.:
J. Biol. Chem. 117, 281 (1937)
- 9) Bredig, G.: Z. Elektrochem. 6, 33 (1899)
- 10) Briegleb, G.: Naturwiss. 30, 436, 469 (1942),
Z. Elektrochem. 53, 350 (1949)
- 11) Chapman, D.: J. Chem. Soc. 1767 (1955)
- 12) Devoto, G.: Gazz. chim. ital. 63, 247 (1933)
- 13) Drude, P., Nernst, W.: Z. physik. Chem. 15, 79 (1894)
- 14) Dunn, L. A., Hepler, L. G., Stokes, R. H.:
J. Phys. Chem. 69, 2808 (1965)
- 15) Eigen, M.: Angew. Chem. 75, 489 (1963)
- 16) Freud, I.: Z. physik. Chem. 66, 555 (1909)
- 17) Garfinkel, D., Edsall, J. T.:
J. Am. Chem. Soc. 80, 3823 (1958)
- 18) Gegner, E.: Dissertation, Freie Universität Berlin 1966
- 19) Gerlach, G. Th., siehe: Kopp, H., Will, H.:
Fortschritte d. Chem. Gießen (1860)
- 20) Grafius, M. A., Neilands, J. B.:
J. Am. Chem. Soc. 77, 3389 (1955)

- 21) Greenstein, J.P., Winitz, M.:
Chemistry of the Amino Acids, Vol. 1, J.Wiley (1961)
- 22) Kauzmann, W., Bodanszky, A., Rasper, J.:
J. Am. Chem. Soc. 84, 1777 (1962)
- 23) Kell, G.S.: J. Chem. Eng. Data 12, 66 (1967)
- 24) Kirkwood, J.G., Westheimer, F.H.:
J. Chem. Physics 6, 506, 513 (1938)
- 25) Kustin, K., Liebermann, E.C.:
J. Phys. Chem. 68, 3869 (1964)
- 26) Jahr, K.F., Gegner, E.: Z. Angew. Chem. 79, 690 (1967)
- 27) Jahr, K.F., Gegner, E., Wiese, G., Fuchs, J.:
Angew. Chem. 78, 304 (1966)
- 28) Jahr, K.F., Wiese, G., Uttech, R.:
Z. Anal. Chem. 241, 110 (1968)
- 29) Harris, F.E., Haycock, E.W., Alder, B.J.:
J. Phys. Chem. 57, 978 (1953)
- 30) Marignac, C.: Ann. Chim. (Paris) 22, 415 (1871)
- 31) Millero, F.J.: Chem. Rev. 71, 147 (1971),
cap. 13 in 'Water and Aqueous Solutions' ed. by R.A.
Horne, New York, J.Wiley & Sons (1972)
- 32) Millero, F.J., Hoff, E.V., Kahn, L.:
J. Solution Chem. 1, 309 (1972)
- 33) Nakamoto, K., Margoshes, M., Rundle, R.E.:
J. Am. Chem. Soc. 77, 6480 (1955)
- 34) Ostwald, W.: Z. physik. Chem. 2, 901 (1888), 3, 170, 241,
369 (1889)
- 35) Owen, B.B., Brinkley, S.R.: Chem. Rev. 29, 461 (1941)
- 36) Pauling, L.: 'The Nature of the Chemical Bond', 3rd ed.
Cornell Univ. Press (1960)
- 37) Prihl, R.: 'Komplexe in der chemischen Analyse', VEB,
Deutscher Verlag der Wissenschaften 1961
- 38) Redlich, O.: J. Phys. Chem. 44, 619 (1940)

- 39) Redlich, O., Bigeleisen, J.:
J. Am. Chem. Soc. 64, 758 (1942)
Redlich, O., Meyer, D. M.: Chem. Rev. 64, 221 (1964)
- 40) Redlich, O., Rosenfeld, P.:
Z. physik. Chem. A 155, 65 (1931)
- 41) Saslawsky, J. J., Standel, E. G.:
Z. Anorg. Chem. 180, 241 (1929)
- 42) Schwarzenbach, G.: Helv. Chim. Acta 16, 526 (1933)
- 43) Schwarzenbach, G., Ackermann, H.:
Helv. Chim. Acta 30, 1799 (1947)
- 44) Schwarzenbach, G., Flaschka, H.: 'Die komplexometrische Titration', Stuttgart, F. Enke 1965
- 45) Siebert, H.: Z. Anorg. Allg. Chem. 273, 21 (1953), 303, 162 (1960)
- 46) Siebert, H.: Fortschr. chem. Forsch. 8, 478 (1967)
- 47) Staab, H. A.: 'Einführung in die theoretische organische Chemie', Weinheim: Verlag Chemie 1964
- 48) Tammann, G.: Z. physik. Chem. 16, 91 (1895)
- 49) Tissier, Ch.: Scienc. mathem. phys. et natur, 158 (1859)
- 50) Umland, F.: 'Theorie und praktische Anwendung von Komplexbildnern', Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. M. 1971
- 51) Wirth, H. E.: J. Am. Chem. Soc. 62, 1128 (1940)
- 52) Wirth, H. E., Lindstrom, R. E., Johnson, J. N.:
J. Phys. Chem. 67, 2339 (1963)
Wirth, H. E., Mills, W. L.:
J. engl. Eng. Data 13, 102 (1968)
- 53) Weber, H. H.: Biochem. Z. 189, 381 (1927)
- 54) Weber, H. H., Nachmannsohn, Th.:
Biochem. Z. 204, 215 (1929)
- 55) Wicke, E., Eigen, M., Ackermann, Th.:
Z. physik. Chem. N. F. 1, 340 (1954)

- 56) Wiese, G., Hallstein, H.: Z. Anal. Chem. 260, 111 (1972)
- 57) Wiese, G., Lang, H.: ibid 255, 261 (1971)
- 58) Wiese, G., Pietsch, E., Nix, S.: ibid 270, 104 (1974)
- 59) Wiese, G., Wunsch, J.: ibid 256, 113 (1971)
- 60) Wiese, G., Wunsch, J.: ibid 270, 30 (1974)
- 61) Wiese, G., Wunsch, J.: ibid 275, 119 (1975)
- 62) Wiese, G., Wunsch, J.: ibid 275, 275 (1975)
- 63) Wiese, G., Wunsch, J., Behrens, B.: Z. physik. Chem. (i. Druck)
- 64) Wiese, G., Wunsch, J., Böse, D.:
Z. Anal. Chem. 272, 342 (1974)
- 65) Wiese, G., Wunsch, J., Schmidt, A.K.: ibid (im Druck)
- 66) Young, T.F., Smith, M.B.: J. Phys. Chem. 58, 716 (1954)
- 67) Zana, R., Yeager, E.: J. Phys. Chem. 71, 521 (1967)

Tabellenwerke:

- 68) D'Ans-Lax: 'Taschenbuch für Chemiker und Physiker'
3. Aufl., Springer-Verlag 1967
- 69) Kortüm, G., Vogel, W., Andrussov, K.: 'Dissoziationskonstanten Organischer Säuren in wäßriger Lösung', Butterworths 1961
- 70) Sillen, L.G., Martell, E.: 'Stability Constants', 25,
The Chemical Society, London 1971
- 71) Weast, R.C.: 'Handbook of Chemistry and Physics',
54. ed., The Chem. Rubber Co. 1973/74

Vorträge:

- 72) Ferroni, G.: 'Assoziations-Gleichgewichte im System
 H_3PO_4/K^+ ', Freie Universität Berlin, 20. Nov. 1975
- 73) Spiro, M.: 'Wofür Überführungszahlen', Freie Universität Berlin, 13. Mai 1975

Diese Dissertation wurde von November 1969 bis Mai 1976
im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universi-
tät Berlin unter der Leitung von Herrn Professor Dr. G.
Wiese angefertigt.

Meinem verehrten Doktorvater, Herrn Professor Dr. G. Wiese,
möchte ich für die interessante Themenstellung, für die
zur Verfügung gestellten Mittel sowie für viele wertvolle
Anregungen und Ratschläge herzlich danken.

LEBENS LAUF

Am 14.9.1940 wurde ich in Nürnberg geboren. Nachdem ich in Hofheim (Unterfranken) 1946 eingeschult wurde, besuchte ich in München die Oberschule und schließlich in Düsseldorf das Leibniz-Gymnasium, wo ich am 7.2.1963 die Reifeprüfung bestand.

Das Studium der Chemie begann ich im Sommersemester 1963 an der Freien Universität Berlin. Dort legte ich im Mai 1966 die Diplomvorprüfung und am 17.10.1969 die Diplomhauptprüfung ab. Unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. K. F. Jahr, dem damaligen Direktor des Institutes für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin, untersuchte ich in meiner Diplomarbeit mit Hilfe kryoskopischer Titrationen die Komplexbildung zwischen Orthotellursäure und Molybdaten. Unter der Leitung von Herrn Professor Dr. G. Wiese begann ich im November 1969 mit den Arbeiten für die vorliegende Dissertation.

Seit dem 18.11.1969 bin ich als wissenschaftlicher Assistent am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin tätig.

